

DERWENT-ACC-NO: 2003-148398

DERWENT-WEEK: 200841

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Flame-retarding composition, for use for electric and electronic parts, e.g. car parts, consists of resin component, organophosphorus compound, resin for improving flame retardancy, and filler

INVENTOR: TAKETANI Y ; TAKEYA Y ; YAMANAKA K

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
TEIJIN CHEM LTD	TEIQ
TEIJIN KASEI LTD	TEIQ
TAKETANI Y	TAKEI
YAMANAKA K	YAMAI

PRIORITY-DATA: 2001JP-347212 (November 13, 2001), 2001JP-144478 (May 15, 2001), 2001JP-281268 (September 17, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>WO 02092690</u>	November 21, 2002	JA
<u>A1</u>		
<u>JP 2003034749 A</u>	February 7, 2003	JA
<u>JP 2003160722 A</u>	June 6, 2003	JA
<u>JP 2003213109 A</u>	July 30, 2003	JA
<u>EP 1408085</u>	April 14, 2004	EN
<u>A1</u>		
<u>KR 2004007558 A</u>	January 24, 2004	KO
<u>US 20040127611</u>	July 1, 2004	EN
<u>A1</u>		
<u>CN 1509314 A</u>	June 30, 2004	ZH
<u>US 20050256293</u>	November 17, 2005	EN
<u>A1</u>		
<u>US 7087667</u>	August 8, 2006	EN
<u>B2</u>		
<u>CN 1267500 C</u>	August 2, 2006	ZH

EP 1408085 June 18, EN  
B1 2008

DESIGNATED-STATES: CN KR US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR DE FR GB NL

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
W02002092690A1	May 14, 2002	2002W0-JP04659	
CN 1509314A	May 14, 2002	2002CN-810103	
CN 1267500C	May 14, 2002	2002CN-810103	
EP 1408085A1	May 14, 2002	2002EP-769597	
EP 1408085B1	May 14, 2002	2002EP-769597	
JP2003034749A	May 14, 2002	2002JP-138136	
EP 1408085A1	May 14, 2002	2002W0-JP04659	
US20040127611A1	May 14, 2002	2002W0-JP04659	
US 7087667B2	May 14, 2002	2002W0-JP04659	
EP 1408085B1	May 14, 2002	2002W0-JP04659	
JP2003160722A	June 6, 2002	2002JP-165449	
JP2003213109A	June 6, 2002	2002JP-165450	
US20040127611A1	October 31, 2003	2003US-476390	
US 7087667B2	October 31, 2003	2003US-476390	
KR2004007558A	November 13, 2003	2003KR-714765	
US20050256293A1	June 15, 2005	2005US-152372	Based on

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	<u>C08 J 5/00</u>	20060101
CIPS	<u>C08 J 5/00</u>	20060101
CIPS	<u>C08 J 5/00</u>	20060101
CIPS	<u>C08 K 3/00</u>	20060101
CIPS	<u>C08 K 5/01</u>	20060101
CIPS	<u>C08 K 5/49</u>	20060101
CIPP	<u>C08 K 5/526</u>	20060101
CIPS	<u>C08 K 5/527</u>	20060101
CIPS	<u>C08 K 5/527</u>	20060101
CIPS	<u>C08 K 5/53</u>	20060101
CIPS	<u>C08 K 5/53</u>	20060101
CIPS	<u>C08 K 5/5333</u>	20060101
CIPS	<u>C08 K 5/5357</u>	20060101
CIPS	<u>C08 L 101/00</u>	20060101
CIPS	<u>C08 L 25/04</u>	20060101

CIPS C08 L 27/12 20060101  
CIPS C08 L 61/06 20060101  
CIPS C08 L 63/00 20060101  
CIPS C08 L 67/02 20060101  
CIPP C08 L 67/02 20060101  
CIPP C08 L 67/02 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 02092690 A1

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A flame-retarding composition consists of a resin component, an organophosphorus compound, a resin for improving flame retardancy, and a filler.

DESCRIPTION - A flame-retarding composition consists of (in parts wt.):

- (A) a resin component comprising at least 60 wt.% of aromatic polyester resin (100);
- (B) an organophosphorus compound of formula (I) having an acid-value of 0.7 mg-KOH/g or lower, or an organophosphorus compound of formula (II);
- (C) a resin for improving flame retardancy (0-50); and
- (D) a filler (0-200).

When (B) is (I), the amount of (I) contained in the composition is 1-100 parts wt. When (B) is (II), the composition must contain a biscumyl compound of formula (III), and the amounts of (II) and (III) are 5-30 parts wt. and 0.01-5 parts wt. respectively.

X1, X2 = aromatic group-substituted alkyl group represented by -(AL)-(Ar)<sub>n</sub>;

AL = 1-5C aliphatic hydrocarbon group;

Ar = phenyl, naphthyl or anthryl group;

n = 1, 2 or 3;

R1-R18 = H, 1-12C alkyl, 1-12C alkyloxy, 1-12C arylthio or Ar<sub>3</sub>-Y- group;

Y = O, S atom or 1-8C alkylene group; and

Ar<sub>3</sub> = 6-15C aryl group.

USE - The composition is for use for parts and articles in various fields such as electric parts, electronic parts, mechanic parts, cars, etc.

ADVANTAGE - The composition and articles made of the composition have high flame-retardancy.

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 02092690 A1

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

## ORGANIC CHEMISTRY

Preferred Composition: The composition contains no halogen atoms. The composition is molded into a 1.6 mm thick article having a flame retardancy level according to UL-94 of V-0. The composition has a heat-stability (MVR variation) of 28%.

The resin component (A) is at least one resin selected from polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene naphthalate and 4 other resins. (A) comprises 60-10 parts wt. of (A1) an aromatic polyester resin and 40-0 parts wt. of (A2) at least one thermoplastic resin selected from polyphenylene ether resin, polycarbonate resin, polyamide resin and 4 other resins.

(C) is phenol resin, epoxy resin and/or styrene resin, the amount of which is 0.01-45 wt.%.

The composition further comprises 0.01-10 parts wt. of (E) a fluorine-containing resin.

An article is produced by molding the invented composition.

## SPECIFIC COMPOUNDS

The organophosphorus compound (I) is at least one compound selected from compounds represented by (Ia)-(Id):

A composition was produced by mixing polybutylene terephthalate TRB-J (RTM) (100 pts wt), 2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaphyro(5,5)undecane,3,9-dibenzyl-3,9-dioxide (60 pts wt), epoxy resin Epicoat 828 (RTM) (40 pts wt), chopped glass fibers ECS03T-187H (60 pts wt) and polytetrafluoroethylene Polyfron MPAFA-500 (RTM) (2 pts wt and extruding into pellets using a biaxial extruder.

The pellets were molded into a test piece. The test piece had excellent flame-retardancy.

**TITLE-TERMS: FLAME RETARD COMPOSITION ELECTRIC ELECTRONIC PART CAR CONSIST RESIN COMPONENT COMPOUND IMPROVE FILL**

**DERWENT-CLASS: A23 A85 A88 A95 E11**

**CPI-CODES: A05-E01D; A08-F03; A12-W12; E05-G01;**

**CHEMICAL-CODES:**

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

B615 B702 B713 B720 B742 B815 B832 B840 F012 F015  
F018 F019 F022 F163 F199 G010 G019 G100 M280 M312  
M322 M331 M340 M342 M351 M392 M411 M510 M522 M532  
M540 M782 Q130 Q606 Q621 R038

Ring Index Numbers

00218 01526

Specific Compounds

RA4ZZ0

Registry Numbers

441847

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

B615 B702 B713 B720 B742 B815 B832 B840 F012 F015  
F018 F019 F022 F163 F199 G010 G019 G100 M1 M121  
M129 M132 M139 M150 M280 M311 M322 M343 M351 M392  
M411 M510 M522 M533 M540 M782 Q130 Q606 Q621 R038

Ring Index Numbers

00218 01526

Specific Compounds

RA98X5

Registry Numbers

648861

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

B615 B702 B713 B720 B742 B815 B832 B840 F012 F015  
F018 F019 F022 F163 F199 G010 G019 G100 M280 M311  
M322 M342 M351 M392 M411 M510 M522 M532 M540 M782  
Q130 Q606 Q621 R038

Ring Index Numbers

00218 01526

Specific Compounds

RA4XYZ

Registry Numbers

441846

Chemical Indexing M3 \*04\*

Fragmentation Code

B615 B702 B713 B720 B742 B815 B832 B840 F012 F015  
F018 F019 F022 F163 F199 G010 G019 G100 M280 M312  
M322 M332 M342 M351 M392 M411 M510 M522 M532 M540  
M782 Q130 Q606 Q621 R038

Ring Index Numbers

00218 01526

Specific Compounds

RA98X3

Registry Numbers

648859

Chemical Indexing M3 \*05\*

Fragmentation Code

B615 B702 B713 B720 B742 B815 B832 B840 F012 F015  
F018 F019 F022 F163 F199 G001 G002 G010 G011 G012  
G013 G019 G020 G021 G022 G029 G040 G100 G111 G112  
G113 G221 G299 H721 H722 H731 M111 M112 M114 M119  
M280 M311 M312 M313 M314 M315 M322 M331 M332 M333  
M340 M342 M351 M392 M411 M510 M522 M532 M533 M540  
M782 Q130 Q606 Q621 R038

Ring Index Numbers

00218 01526

Markush Compounds  
008323601

Chemical Indexing M3 \*06\*

Fragmentation Code

B615 B701 B711 B720 B741 B760 B815 B831 B840 D011  
D021 D022 D023 D024 D025 D029 D220 G010 G019 G020  
G021 G029 G040 G100 G111 G112 G113 G221 G299 H541  
H542 H543 H594 H599 M122 M124 M129 M132 M135 M139  
M141 M142 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215  
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232  
M233 M240 M272 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313  
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333  
M340 M342 M411 M511 M520 M530 M531 M532 M533 M540  
M782 Q130 Q606 Q621 R038

Ring Index Numbers

40822

Markush Compounds

008323602

Chemical Indexing M3 \*07\*

Fragmentation Code

G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019  
G020 G021 G029 G040 G100 G112 G113 G221 G299 H541  
H542 H543 H594 H599 M1 M121 M122 M129 M132 M135  
M139 M141 M142 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214  
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231  
M232 M233 M240 M272 M280 M281 M282 M283 M311 M312  
M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333  
M340 M342 M414 M510 M520 M532 M533 M540 M610 M782  
Q130 Q606 Q621 R038

Markush Compounds

008323603

Chemical Indexing M3 \*08\*

Fragmentation Code

M417 M423 M782 Q130 Q606 Q621 R038

Specific Compounds

RA00I9

Registry Numbers

184613

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; D18\*R; P0839\*R F41 D01 D63; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536;

Polymer Index [1.2]

018 ; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D76 D90  
F90 E21 E00; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536;

Polymer Index [1.3]

018 ; P0895 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D76 D92

F90 E21 E00; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536;  
Polymer Index [1.4]  
    018 ; P1989 P1978 P0839 H0293 D01 D10 D11 D18 D20 D32 D50 D63 D93 D78 E00  
        E22 F41 F90; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536;  
Polymer Index [1.5]  
    018 ; P0997 P0964 H0293 F34 D01 D18; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536;  
Polymer Index [1.6]  
    018 ; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536;  
Polymer Index [1.7]  
    018 ; P0635\*R F70 D01; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536;  
Polymer Index [1.8]  
    018 ; P0226 P0282\*R D01 D18 F30; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536;  
Polymer Index [1.9]  
    018 ; P0464\*R D01 D22 D42 F47; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536;  
Polymer Index [1.10]  
    018 ; G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 R00708  
        368; H0000; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536; P1741; P1752;  
Polymer Index [1.11]  
    018 ; P0500 F\* 7A; S9999 S1434; S9999 S1547 S1536;  
Polymer Index [1.12]  
    018 ; G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D82 F\* 7A R00975 104333; H0000;  
        S9999 S1434; S9999 S1547 S1536; P0511;  
Polymer Index [1.13]  
    018 ; ND04; Q9999 Q7330\*R; Q9999 Q7885\*R; Q9999 Q9234 Q9212; B9999  
        B4239; N9999 N5970\*R; K9449;  
Polymer Index [1.14]  
    018 ; D01 D06 D11 D10 D19 D18 D20 D21\*R D23 D22 D76 D32 D46 D44 D50 D93  
        D94 D95\*R F54 P\* 5A; A999 A248\*R; B9999 B4751 B4740;  
Polymer Index [1.15]  
    018 ; D01 D07 D11 D10 D25 D22 D79 D42 D44 D50 D92 D93 D94 D95\*R F34 P\* 5A  
        D18\*R S\* 6A F00; A999 A248\*R; B9999 B4751 B4740;  
Polymer Index [1.16]  
    018 ; D01 D11 D10 D18\*R D19 D18 D76 D50 D93 D94 D95\*R F00 F34; A999  
        A248\*R; B9999 B4751 B4740;  
Polymer Index [1.17]  
    018 ; D01 D06 D11 D10 D19 D18 D23 D22 D34 D76 D46 D44 D50 D94 F54 P\* 5A  
        D35\*R; A999 A248\*R; B9999 B4751 B4740;  
Polymer Index [1.18]  
    018 ; G2891 D00 Si 4A; A999 A237; A999 A419; A999 A760; S9999 S1092  
        S1070;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2003-038318

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年11月21日 (21.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/092690 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 67/02, C08J 5/00, C08K 5/53

代田区 内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社  
内 Tokyo (JP). 竹谷 豊 (TAKETANI, Yutaka) [JP/JP]; 〒  
100-0011 東京都 千代田区 内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝  
人化成株式会社 内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04659

(74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004  
東京都 新宿区 四谷四丁目 3 番地 福屋ビル 大島特許  
事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2002年5月14日 (14.05.2002)

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

(30) 優先権データ:

特願2001-144478 2001年5月15日 (15.05.2001) JP  
特願2001-281268 2001年9月17日 (17.09.2001) JP  
特願2001-347212 2001年11月13日 (13.11.2001) JP

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドスノート」を参照。

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人  
化成株式会社 (TEIJIN CHEMICALS, LTD.) [JP/JP];

〒100-0011 東京都 千代田区 内幸町 1 丁目 2 番 2 号  
Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山中 克浩 (YA-  
MANAKA, Katsuhiro) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都 千

(54) Title: FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE THEREFROM

(54) 発明の名称: 難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品

(57) Abstract: A flame-retardant resin composition which consists substantially of (A) 100 parts by weight of a resin ingredient comprising at least 60 wt.% aromatic polyester resin, (B) a specific organophosphorus compound having an acid value of 0.7 mg-KOH/g or lower, (C) 0 to 50 parts by weight of a resin for improving flame retardancy, and (D) 0 to 200 parts by weight of a filler, contains substantially no halogens, and meets UL94 V-2 or meets UL94 V-0 under suitable conditions.

(57) 要約:

本発明は、(A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも 60 重量% 含有する樹脂成分 100 重量部、(B) 酸価が 0.7 mg KOH/g 以下である特定の有機リン化合物、(C) 難燃性改良樹脂 0 ~ 50 重量部及び (D) 充填剤 0 ~ 200 重量部から実質的になる、ハロゲンを実質的に含有せず、UL94 規格による V-2 レベル、好適条件下では V-0 レベルを満足する難燃性樹脂組成物及びそれからの成形品を提供する。

WO 02/092690 A1

## 明細書

## 難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品

## 5 発明の詳細な説明

## 発明の属する技術分野

本発明は、高度な難燃性および良好な物性を有する難燃性ポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品に関する。さらに詳しくは特定の有機リン化合物を難燃剤として含有しあつ実質的にハロゲンフリーの難燃性ポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品に関する。

## 従来の技術

ポリブチレンテレフタレート（以下PBTと略する）をはじめとする熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂は優れた機械特性、耐熱性、耐薬品性等を有するため、  
15 電気・電子分野、機械構成部品分野、自動車分野などの用途の成形品として広く使用されている。

これらの中でも、難燃性が要求される用途は非常に多く、従来は主にハロゲン含有化合物およびアンチモン化合物をそれぞれ難燃剤および難燃助剤とし、難燃性を付与した樹脂が提供されている。

20 しかしながら、ハロゲン含有難燃剤は分解生成物が電気製品中の金属を腐食する場合があり、さらに近年、一部のハロゲン含有難燃剤は環境への影響が問題となつており、樹脂成形品は欧州を中心として非ハロゲン化の動きが盛んになってきた。そのため難燃剤においても非ハロゲンの需要が高まり、各樹脂に対する非ハロゲンの難燃剤の開発が盛んになった。ポリエステル樹脂に関しても種々の非  
25 ハロゲンによる難燃化技術が報告されているが、種々の問題から、実用化には至っていない。

非ハロゲン難燃剤としては、リン含有化合物が一般に用いられることが多く、本分野では赤リンやトリフェニルホスフェート（以下TPPと略する）等のリン

酸エステルがよく用いられている。しかしながら、PBTなどのポリエステル樹脂は比較的加工温度が高く赤リンでは毒性の高いホスフィンガスの発生が指摘され、また、赤リンを用いた場合には組成物が赤リン特有の褐色になり、その使用範囲が限定されるという問題もある。一方、低分子量のTPPではブリードアウトの問題があり、さらに、TPPに代表される芳香族リン酸エステルは一般に可塑効果を有するため、組成物の耐熱性が著しく低下する問題があった。

次にリン含有化合物を難燃剤として使用した難燃性樹脂組成物の改良技術について知られた文献を紹介する。例えば特開平7-126498号公報にポリエステル樹脂、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物並びにフェノール樹脂および／またはエポキシ基と反応しうる官能基を有するリン、窒素、ホウ素系化合物とを溶融反応してなる、ポリエステル樹脂用の非ハロゲン難燃剤が開示されている。特開平7-278267号公報には上記非ハロゲン難燃剤5～50重量部をポリエステル樹脂100重量部に添加した難燃性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。しかしながら、かかる樹脂組成物は難燃性が未だ不十分であるだけでなく、流動性に劣り、さらにコスト的にも不利であるという問題がある。

特開平8-208884号公報にはポリスチレンやポリエステルの如き熱可塑性樹脂にリン酸エステルや亜リン酸エステルの如きリン含有化合物（具体的にはトリフェニルホスフェート）とオルト位もしくはパラ位が置換されたフェノール樹脂類を併用添加することにより得られる難燃性樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物はブリードアウトや耐熱性低下の問題のみならず、充分な難燃性が得られないという欠点がある。

また、特公平2-37370号公報にはポリエチレンテレフタレートの如き150℃以上の軟化点を有する熱可塑性ポリエステル樹脂99～34重量部、熱硬化性樹脂により被覆された赤リン1～25重量部、および強化充填剤10～55重量部からなる難燃性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この樹脂組成物は先にも述べたように着色に関する問題、成形時におけるホスフィンガス発生の問題がある。

さらに、特開昭 50-58319 号公報には纖維形成性線状ポリエステル、アリールスピロホスフェート、および少なくとも 40 % の塩素原子または臭素原子を含有するハロゲン含有難燃剤からなる難燃性ポリエステル纖維組成物が開示されている。この公報は、具体的にはポリエチレンテレフタレートにアリールスピロホスフェートおよびハロゲン含有化合物を難燃成分として併用し配合した纖維の難燃性が示されている。

また、特開昭 52-12329 号公報（ドイツ特許第 2630693 および英國特許第 1515223 号）にはポリエステル纖維に特定の有機リン含有化合物を配合することによって、難燃性が発現することが開示されている。具体的には 10 ポリエチレンテレフタレートと特定の有機リン化合物を混合して纖維を得て、この纖維から織物とし、その難燃性（例えば酸素指数）が僅かに向上する例が記載されている。この公報に記載された技術は、ポリエチレンテレフタレート纖維の難燃化に関し教示しているに過ぎない。

また、米国特許 3,866,405 号明細書では、特定のポリエステル樹脂と 15 ハロゲン含有スピロジホスフェートからなる難燃性纖維組成物が開示されている。この公報は、具体的にはポリエチレンナフタレート樹脂にハロゲン元素を含有するスピロジホスフェートを配合し、得られた纖維の難燃性が示されている。しかしながら、この米国特許は纖維に関するものであり、ポリエステル纖維の難燃性の向上が見られるけれども、ハロゲン含有難燃剤を使用しており、前述したよう 20 に環境への影響が問題となる。

また、米国特許 4,257,931 号明細書ではポリエステル樹脂とメラミンピロホスフェートと有機環状リン化合物からなる難燃性樹脂組成物が開示されている。この公報では、上記 2 種の難燃剤を併用することにより高い難燃効果が得られている。この難燃効果はメラミンピロホスフェートによるものが大きいが、 25 このメラミンピロホスフェートを用いた場合には、成形品の外観不良が起こるため、実用化が困難であるという問題がある。

特開 2000-103972 号公報には、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂またはポリカーボネート樹脂の如き熱可塑性樹脂の難燃化した組

成物が開示されている。この公報には、難燃剤として芳香族ホスフェートおよび特定のリン化合物の2種の難燃剤を特定量使用すること、さらにラジカル発生剤またはフェノール樹脂をこれら難燃剤に併用することが記載されている。しかしこの公報記載の組成物によって達成された難燃性はV-2レベルであって、高度5 な難燃レベルは得られていない。この組成物は芳香族ホスフェートの使用が必須であるため、そのブリードアウトが問題になり、成形品の耐加水分解が劣る。

また特開2000-103973号公報には、熱可塑性樹脂に、特定のリン化合物およびフェノール樹脂を必須の難燃剤として配合した難燃性樹脂組成物、およびこの組成物にさらにフッ素含有樹脂またはラジカル発生剤を配合した難燃性10 樹脂組成物が記載されている。しかしこの公報記載の組成物は難燃レベルV-0が達成されることが現実的に示されているのは、ABS樹脂、AS樹脂、PPE樹脂、ポリスチレン樹脂またはポリカーボネート樹脂である。この公報にはポリエステル樹脂の難燃性樹脂組成物について具体的には説明がない。

#### 15 発明が解決しようとする課題

本発明の第1の目的は、高度な難燃性を有し、且つ工業的に有用な耐熱性および機械的特性等のバランスを兼ね備えたポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

本発明の第2の目的は、実質的にハロゲンを含有しないで、UL94規格のV-2レベル以上、好適条件下ではV-0レベル以上の高度な難燃性を達成することができるポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形品を提供することにある。

本発明の他の目的は、家電製品部品、電気・電子部品、機械構成部品、自動車部品などに有利に利用できる難燃性のポリエステル樹脂組成物およびそれからの25 成形品を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、透明性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、新規な有機リン化合物よりなる難燃剤を提供する

ことにある。

### 課題を解決するための手段

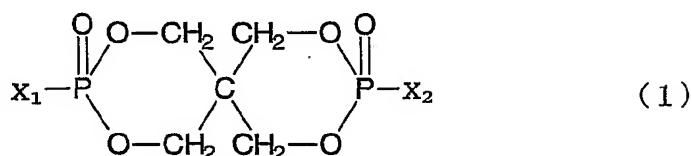
本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、

- 5 (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分 (A成分) 100重量部、  
(B) 下記一般式 (1) で表されかつ酸価が0.7mg KOH/g以下である有機リン化合物 (B-1成分) または下記一般式 (2) で表される有機リン化合物 (B-2成分)、
- 10 (C) 難燃性改良樹脂 (C成分) 0~50重量部および、  
(D) 充填剤 (D成分) 0~200重量部

から実質的になる難燃性樹脂組成物およびそれからの成形品が提供される。

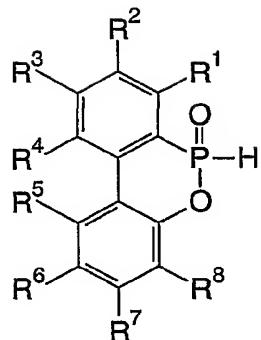
ただしここで有機リン化合物がB-1成分のとき、B-1成分は1~100重量部であり、一方有機リン化合物がB-2成分のときB-2成分は、下記一般式

- 15 (3) で表されるビスクミル化合物 (B-3成分) と組合せであって、B-2成分は5~30重量部およびB-3成分は0.01~5重量部である。



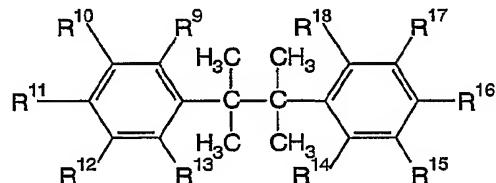
(式中、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は、同一もしくは異なり、式—(A<sub>L</sub>—(A<sub>r</sub>)<sub>n</sub>で表される芳香族置換アルキル基、ここでA<sub>L</sub>は炭素数1~5の分岐状または直鎖状の

- 20 脂肪族炭化水素基であり、A<sub>r</sub>はフェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、nは1~3の整数を示し、A<sub>r</sub>はA<sub>L</sub>の任意の炭素原子に結合することができる。)



(2)

(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基またはAr<sup>3</sup>—Y—式で表される基（ここでYは—O—、—S—または炭素数1～8のアルキレン基を示し、Ar<sup>3</sup>は炭素数6～15のアリール基を示す）を示す。)



(3)

(ここで、R<sup>9</sup>～R<sup>18</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基またはAr<sup>3</sup>—Y—式で表される基（ここでYは—O—、—S—または炭素数1～8のアルキレン基を示し、Ar<sup>3</sup>は炭素数6～15のアリール基を示す）を示す。)

本発明によれば、優れた機械的特性を有し、かつ難燃レベルが少なくともV-2、好適条件下ではV-0を達成する難燃性ポリエステル樹脂組成物が得られる。以下本発明の難燃性樹脂組成物についてさらに詳細に説明する。

本発明において樹脂成分は芳香族ポリエステル樹脂が構成樹脂成分（A成分）中主たる成分を占めればよく、好ましくは芳香族ポリエステル樹脂（A-1成分）が少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも70重量%、特に好ましくは少なくとも80重量%であればよい。A成分中40重量%未満、好ましくは3

0重量%未満、特に好ましくは20重量%未満は他の樹脂（A-2成分）であつてもよい。この他の樹脂については後で詳しく説明する。

本発明の構成樹脂成分（A成分）中の芳香族ポリエステル樹脂（A-1成分）は芳香族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、炭素数2～10の脂肪族ジオールを主たるグリコール成分とするポリエステルである。好ましくはジカルボン酸成分の80モル%以上、より好ましくは90モル%以上が芳香族ジカルボン酸成分からなる。一方、グリコール成分は好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上が炭素数2～10の脂肪族ジオール成分からなる。

芳香族ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸等を好ましい例として挙げることができる。これらは1種または2種以上を用いることができる。芳香族ジカルボン酸以外の従たるジカルボン酸としては例えばアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸または脂環族ジカルボン酸などを挙げることができる。

炭素数2～10の脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオールおよび1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオールを挙げることができる。炭素数2～10の脂肪族ジオール以外のグリコールとしては例えばp, p'-ジヒドロキシエトキシビスフェノールA、ポリオキシエチレングリコール等を挙げることができる。

芳香族ポリエステル樹脂（A-1成分）の好ましい例としては、主たるジカルボン酸成分がテレフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸と、主たるジオール成分がエチレングリコール、トリメチレングリコール、およびテトラメチレングリコールから選ばれる少なくとも1種のジオールからなるエステル単位を有するポリエステルである。

具体的な芳香族ポリエステル樹脂（A-1成分）は、ポリエチレンテレフタート樹脂、ポリブチレンテレフタート樹脂、ポリエチレンナフタート樹脂、

ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサンジメチルテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂およびポリトリメチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

特に好ましくは、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である。とりわけポリブチレンテレフタレート樹脂が特に好ましい。

また、本発明の芳香族ポリエステル樹脂（A-1成分）として、上記繰り返し単位をハードセグメントの主たる繰り返し単位とするポリエステルエラストマーを用いることもできる。

10 テトラメチレンテレフタレートまたはテトラメチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートをハードセグメントの主たる繰り返し単位とするポリエステルエラストマーのソフトセグメントとしては、例えばジカルボン酸がテレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸およびアジピン酸より選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸からなり、ジオール成分が炭素数5～10の長鎖ジオールおよびH(O<sub>i</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>OH (i=2～5)よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジオールからなり、さらに融点が100℃以下または非晶性であるポリエステルまたはポリカプロラクトンからなるものを用いることができる。

なお、主たる成分とは、全ジカルボン酸成分または全グリコール成分の80モル%以上、好ましくは90モル%以上の成分であり、主たる繰り返し単位とは、20 全繰り返し単位の80モル%以上、好ましくは90モル%以上の繰り返し単位である。

本発明における芳香族ポリエステル樹脂の分子量は、通常成形品として使用する固有粘度を有していればよく、35℃、オルトクロロフェノール中で測定した固有粘度が好ましくは0.5～1.6d1/g、さらに好ましくは0.6～1.25 5d1/gである。

また芳香族ポリエステル樹脂は、末端カルボキシル基(-COOH)量が1～6.0当量/T (ポリマー1トン)であるのが有利である。この末端カルボキシル基量は、例えばm-フレゾール溶液をアルカリ溶液で電位差滴定法により求める

ことができる。

本発明の構成樹脂（A成分）は、前記芳香族ポリエステル樹脂（A-1成分）の他に他の熱可塑性樹脂（A-2成分）を含有していてもよい。前述したように他の樹脂（A-2成分）はA成分に基づいて40重量%未満であり、好ましくは  
5 30重量%未満である。

このA-2成分としての熱可塑性樹脂としてはポリフェニレンエーテル樹脂（PPE）、ポリカーボネート樹脂（PC）、ポリアミド樹脂（PA）、ポリオレフィン樹脂（PO）、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂（PPS）およびポリエーテルイミド樹脂（PEI）からなる群から選ばれる少  
10 なくとも1種が挙げられる。これらA-2成分のうち、好ましいのはポリフェニレンエーテル樹脂（PPE）、ポリカーボネート樹脂（PC）、ポリアミド樹脂（PA）、ポリオレフィン樹脂（PO）およびポリスチレン系樹脂である。

次のこのA-2成分としての熱可塑性樹脂について具体的に説明する。

A-2成分としてのポリフェニレンエーテル樹脂としては、通常PPE樹脂として知られたものが使用できる。かかるPPEの具体例としては、（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテル、（2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン）エーテル、（2, 6-ジプロピル-1, 4-フェニレン）エーテル、（2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン）エーテル、（2-メチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン）エーテル、（2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレン）エーテル等の単独重合体および／あるいは共重合体が挙げられ、特に好ましくはポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテルが挙げられる。また、これらのPPEにスチレン化合物がグラフト重合した共重合体であっても良い。かかるPPEの製造法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3, 306, 874号記載の方法による第一銅塩とアミン類の錯体を触媒  
20 として用い、2, 6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造できる。

PPE樹脂の分子量の尺度である還元粘度 $\eta_{sp}/C$ （0.5g/dl、トルエン溶液、30°C測定）は、0.2～0.7dl/gであり、好ましくは0.3～0.6dl/gである。還元粘度がこの範囲のPPE樹脂は成形加工性、機械

物性のバランスがよく、PPE製造時の触媒量等を調整する事により、容易に還元粘度を調整することが可能である。

A-2 成分としてのポリカーボネート系樹脂 (PC) とは、塩化メチレン等の溶媒を用いて種々のジヒドロキシアリール化合物とホスゲンとの界面重合反応によって得られるもの、またはジヒドロキシアリール化合物とジフェニルカーボネートとのエステル交換反応により得られるものが挙げられる。代表的なものとしては、2, 2' - ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンとホスゲンの反応で得られるポリカーボネートである。

ポリカーボネートの原料となるジヒドロキシアリール化合物としては、ビス  
10 (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、2, 2' -ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2' -ビス (4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル) プロパン、  
15 2, 2' -ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2' -ビス (4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシリルフェニル) プロパン、2, 2' -ビス (4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル) プロパン、1, 1' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1' -ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1' -ジヒドロキシフェニルエーテル、4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジメチルフェニルエーテル、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジメチルジフェニルスルフィド、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトンなどがある。これらのジヒドロキシアリール化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用できる。

好ましいジヒドロキシアリール化合物には、耐熱性の高い芳香族ポリカーボネートを形成するビスフェノール類、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)

プロパンなどのビス（ヒドロキシフェニル）アルカン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンなどのビス（ヒドロキシフェニル）シクロアルカン、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルケトンなどである。特に好ましいジヒドロキシアリール化合物には、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを形成する2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンである。

なお、耐熱性、機械的強度などを損なわない範囲であれば、ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネートを製造する際、ビスフェノールAの一部を、他のジヒドロキシアリール化合物で置換してもよい。

ポリカーボネート樹脂の分子量は特に制限する必要はないが、あまりに低いと強度が十分でなく、あまりに高いと溶融粘度が高くなり成形し難くなるので、粘度平均分子量で表して通常10, 000～50, 000、好ましくは、15, 000～30, 000である。ここでいう粘度平均分子量（M）は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度（ $\eta_{sp}$ ）を次式に挿入して求めたものである。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

（但し  $[\eta]$  は極限粘度、Cはポリマー濃度で0.7）

ポリカーボネート樹脂を製造する基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質としてホスゲンを用いる界面重合法（溶液重合法）では、通常酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノールやp-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。反応温度は通常0～40℃、反応時間は数分～5時間、反応中のpHは10以上に保つのが好ましい。尚結果として

得られた分子鎖末端の全てが末端停止剤に由来の構造を有する必要はない。

カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応（溶融重合法）では、不活性ガスの存在下に所定割合の二価フェノールを炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌し、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる

5 方法により行う。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。かかる反応の初期段階で二価フェノール等と同時にまたは反応の途中段階で末端停止剤を添加させる。また反応を促進するために現在公知のエステル交換反応に

10 用いられる触媒を用いることができる。このエステル交換反応に用いられる炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

A-2成分としてのポリアミド樹脂（PA）としては、例えば、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重合物、二塩基酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられ、具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミドおよびポリ（メタキシレンアジパミド）、ポリ（ヘキサメチレンテレフタルアミド）、ポリ（ノナメチレンテレフタルアミド）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド）、ポリ（テトラメチレンイソフタルアミド）などの脂肪族-芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体や混合物を挙げができる。本発明に使用できるポリアミドとしては特に限定されるものではない。

このようなポリアミド樹脂の分子量としては特に限定されるものではないが、98%硫酸中、濃度1%、25℃で測定する相対粘度が1.7～4.5を使用することができ、好ましくは、2.0～4.0、特に好ましくは2.0～3.5である。

A-2成分としてのポリオレフィン樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン類の単重合体もしくは共重合体、あるいはこれらのオレフィン類

と共に重合可能な単量体成分との共重合体である。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等が挙げられる。これらポリオレフィン樹脂の分子量に関しては特に限定されるものではないが、高分子量のものほど難燃性が良好となる。

A-2成分としてのスチレン系樹脂とは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンまたはビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体の単独重合体または共重合体、これらの単量体とアクリロニトリル、メチルメタクリレート等のビニル単量体との共重合体、ポリブタジエン等のジエン系ゴム、エチレン・プロピレン系ゴム、アクリル系ゴムなどにスチレンおよび/またはスチレン誘導体、またはスチレンおよび/またはスチレン誘導体と他のビニルモノマーをグラフト重合させたものである。スチレン系樹脂の具体例としては、例えばポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS樹脂)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体(MBS樹脂)、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(MABS樹脂)、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリル・エチレンプロピレン系ゴム・スチレン共重合体(AES樹脂)等の樹脂、またはこれらの混合物が挙げられる。耐衝撃性の観点からは、ゴム変性スチレン系樹脂が好ましく、ゴム変性スチレン系樹脂はビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体、必要に応じてビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合することにより得られる。

前記ゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴムおよび上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプロレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、およびエチレン-プロピレン-ジエンモノマ

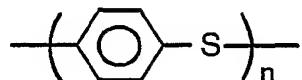
一三元共重合体（E P D M）等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト共重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、  
5 パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましい。

必要に応じて添加することができる、ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等が挙げられる。

ゴム変性スチレン樹脂におけるゴム状重合体は、1～50重量%、好ましくは2～40重量%である。グラフト重合可能な単量体混合物は、99～50重量%、  
10 好ましくは98～60重量%である。

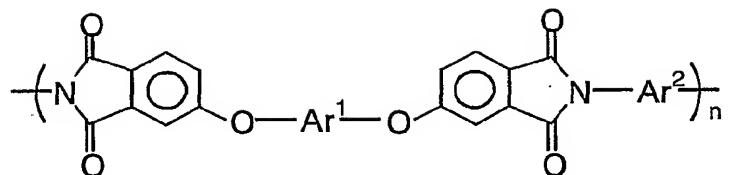
A-2成分としてのポリフェニレンサルファイド樹脂（P P S）は下記式で表される繰返し単位を有する。



式中、nは1以上の整数であり、50～500の整数が好ましく100～400の整数がより好ましく、直鎖状、架橋状いずれであってもよい。

ポリフェニレンサルファイド樹脂の製造方法の例としてはジクロロベンゼンと二硫化ナトリウムとを反応させる方法が挙げられる。架橋状のものは低重合度のポリマーを重合ののち、空気の存在下で加熱し、部分架橋を行い高分子量化する方法で製造することができ、直鎖状のものは重合時に高分子量化する方法で製造  
20 することができる。

A-2成分としてのポリエーテルイミド樹脂（P E I）は、下記式で表される繰返し単位を有する。



式中の  $A_{r^1}$  は芳香族ジヒドロキシ化合物残基を示し、 $A_{r^2}$  は芳香族ジアミン残基を示す。芳香族ジヒドロキシ化合物としては、前述したポリカーボネート樹脂の説明で示した芳香族ジヒドロキシ化合物が挙げられ、特にビスフェノール A が好ましい。芳香族ジアミンとしては m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニル、3,4'-ジアミノジフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンおよびジアミノジフェニルスルフィド等が挙げられる。

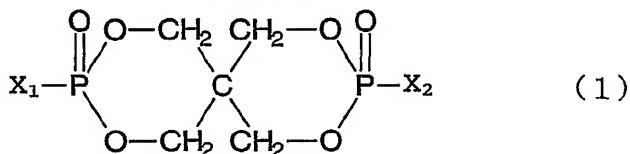
前記式中の  $n$  は 5 ~ 1,000 の整数を示し、10 ~ 500 の整数が好ましい。また、ポリエーテルイミド樹脂の製造方法の例は、米国特許第 3,847,867 号、米国特許第 3,847,869 号、米国特許第 3,850,885 号、米国特許第 3,852,242 号および米国特許第 3,855,178 号などに記載されている。

前述した種々の A-2 成分のうち、ポリフェニレンエーテル樹脂 (PPE)、ポリカーボネート樹脂 (PC)、ポリアミド樹脂 (PA) またはポリスチレン系樹脂が好ましい。

本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃剤として使用される有機リン化合物 (B 成分) のタイプによって 2 つの種類に大別される。その一方のタイプは、有機リン化合物として B-1 成分を使用する難燃性樹脂組成物 (I) であり、他方のタイプは有機リン化合物として B-2 成分を使用する難燃性樹脂組成物 (II) である。本発明における難燃性樹脂組成物 (I) および (II) のそれぞれを要約にして示すと下記のとおりである。

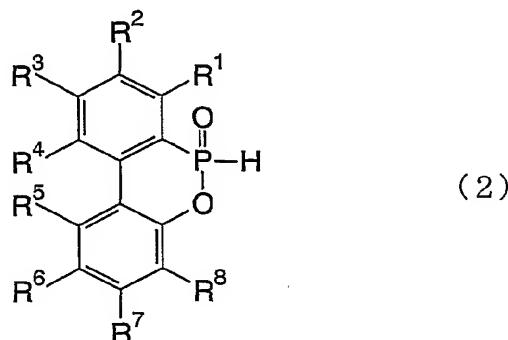
25 難燃性樹脂組成物 (I)

A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分（A成分）100重量部、  
 (B) 下記一般式（1）で表されかつ酸価が0.7mgKOH/g以下である有機リン化合物（B-1成分）1～100重量部、  
 5 (C) 難燃性改良樹脂（C成分）0～50重量部および、  
 (D) 充填剤（D成分）0～200重量部  
 から実質的になる難燃性樹脂組成物。

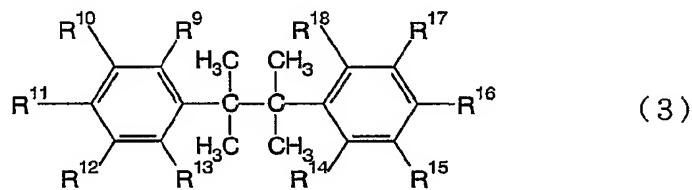


(式中、 $\text{X}_1$ および $\text{X}_2$ は、同一もしくは異なり、式—(AL)—(Ar)<sub>n</sub>で表される芳香族置換アルキル基、ここでALは炭素数1～5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、Arはフェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、nは1～3の整数を示し、ArはALの任意の炭素原子に結合することができる。)

難燃性樹脂組成物（II）  
 15 (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分（A成分）100重量部、(B) 下記一般式（2）で表される有機リン化合物（B-2成分）5～30重量部および下記一般式（3）で表されるビスクミル化合物（B-3成分）0.01～5重量部、(C) 難燃性改良樹脂（C成分）0～50重量部および(D) 充填剤（D成分）0～200重量部から実質的になる難燃性  
 20 樹脂組成物。



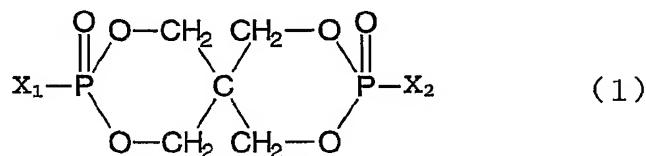
(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基またはAr<sup>3</sup>—Y—式で表される基（ここでYは—O—、—S—または炭素数1～8のアルキレン基を示し、Ar<sup>3</sup>は炭素数6～15のアリール基を示す）を示す。)



(ここで、R<sup>9</sup>～R<sup>18</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基またはAr<sup>3</sup>—Y—式で表される基（ここでYは—O—、—S—または炭素数1～8のアルキレン基を示し、Ar<sup>3</sup>は炭素数6～15のアリール基を示す）を示す。)

前記した本発明の難燃性樹脂組成物（I）および（II）のそれについて具体的に説明するが先ず組成物（I）について説明する。

組成物（I）では、下記一般式（1）で表される有機リン化合物（B—1成分）が難燃剤として使用される。



（式中、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>は、同一もしくは異なり、式—(AL)—(Ar)<sub>n</sub>で表される芳香族置換アルキル基を示す。ここでALは炭素数1～5、好ましくは1または2の分岐状もしくは直鎖状の脂肪族炭化水素基である。具体的にはALは

—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—、—CH(CH<sub>3</sub>)—または—CH—

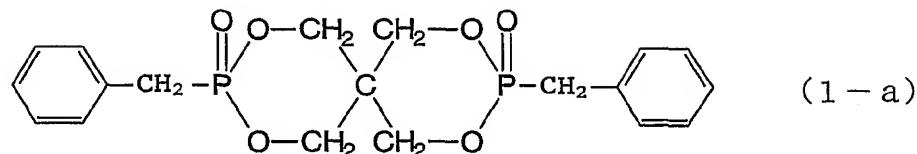
が好ましい。またArはフェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、そ

のうちフェニル基が好ましい。nは1～3の整数を示すが好ましくは1または2である。ArはALの任意の炭素に結合することができる。

前記式(1)で表される有機リン化合物(B-1成分)は、芳香族ポリエステル樹脂に対して極めて優れた難燃効果を発現する。本発明者らが知る限り、従来5 芳香族ポリエステル樹脂のハロゲンフリーによる難燃化において、リン化合物単独の使用でV-0レベルを達成することはできなかった。リン化合物を使用してV-0レベルを達成するためには、難燃助剤や炭化促進物質の併用もしくは異なる種類の難燃剤の併用が不可欠であった。ところが本発明によれば、前記有機リン化合物(B-1成分)は驚くべきことにそれ自体単独の使用により芳香族ポリ10 エステル樹脂のV-0レベルの難燃化が容易に達成される。しかし本発明ではB-1成分の他に、後述する難燃性改良樹脂、B-1成分以外のリン化合物、フッ素含有樹脂、充填剤または他の添加剤は、B-1成分の使用割合の低減、成形品の難燃性の改善、成形品の物理的性質の改良、成形品の化学的性質の向上またはその他の目的のために当然配合することができる。これらの他の配合成分について15 は後に具体的に説明する。

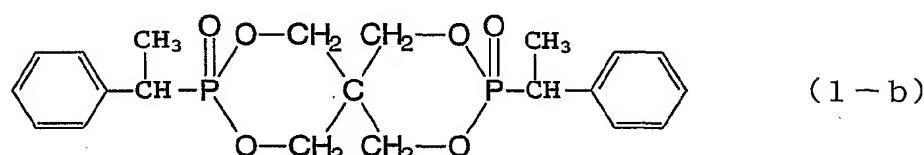
本発明の難燃性樹脂組成物(I)における難燃剤としての有機リン化合物(B-1成分)は、前記一般式(1)で表されるが、最も好ましい代表的化合物は下記式(1-a)～(1-d)からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である。これらの化合物は一種でもまたは二種以上でも使用することができる。

19

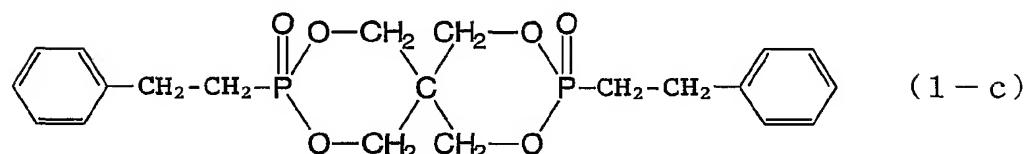


(B-1-a成分)

5

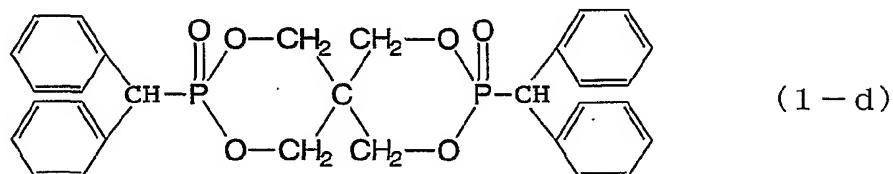


(B-1-b成分)



(B-1-c成分)

10



(B-1-d成分)

これら式 (1-a) ~ (1-d) のうち、式 (1-a) で表される B-1-a 成分または式 (1-c) で表される B-1-c 成分は難燃効果あるいは合成の容易性などの点で好適である。

次に本発明における前記有機リン化合物 (B-1 成分) の合成法について説明する。B-1 成分は、以下に説明する方法以外の方法によって製造されたものであってもよい。

B-1 成分は例えばペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、続いて酸

化させた反応物を、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属化合物により処理し、次いでアラルキルハライドを反応させることにより得られる。

また、ペンタエリスリトールにアラルキルホスホン酸ジクロリドを反応させる方法や、ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させることによって得られた

5 化合物にアラルキルアルコールを反応させ、次いで高温でArbuzov転移を行う方法により得ることもできる。後者の反応は、例えば米国特許第3, 141, 032号明細書、特開昭54-157156号公報、特開昭53-39698号公報に開示されている。

B-1成分の具体的合成法を以下説明するが、この合成法は単に説明のためで  
10 あって、本発明において使用されるB-1成分は、これら合成法のみならず、その改変およびその他の合成法で合成されたものであってもよい。より具体的な合成法は後述する調製例1~9に説明される。

(i) B-1成分中の前記(1-a)の有機リン化合物；

15 ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、次いでターシャリーブタノールにより酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシドにより処理し、ベンジルブロマイドを反応させることにより得ることができる。

(ii) B-1成分中の前記(1-b)の有機リン化合物；

20 ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、続いてターシャリーブタノールにより酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシドにより処理し、1-ブロモエチルベンゼンを反応させることにより得ることができる。

(iii) B-1成分中の前記(1-c)の有機リン化合物；

25 ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、続いてターシャリーブタノールにより酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシドにより処理し、2-ブロモエチルベンゼンを反応させることにより得ることができる。

(iv) B-1成分中の前記(1-d)の有機リン化合物；

ペニタエリスリトールとジフェニルメチルホスホン酸ジクロリドを反応させることにより得ることができる。

前述したB-1成分は、その酸価が0.7mgKOH/g以下、好ましくは0.

5 mg KOH/g 以下であるものが使用される。酸価がこの範囲のB-1成分を使用することにより、難燃性および色相に優れた成形品が得られ、かつポリエステル樹脂の分解が起り難く熱安定性の良好な成形品が得られる。B-1成分は、その酸価が0.4 mg KOH/g 以下のものが最も好ましい。ここで酸価とは、

5 サンプル (B-1成分) 1 g 中の酸成分を中和するのに必要なKOHの量 (mg) を意味する。

さらに、B-1成分は、そのHPLC純度が、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%であるものが使用される。かかる高純度のものは成形品の難燃性や色相に優れ好ましい。ここでB-1成分のHPLC純度の測

10 定は、以下の方法を用いることにより効果的に測定が可能となる。

カラムは野村化学 (株) 製Develosil ODS-7 300mm×4mmφを用い、カラム温度は40℃とした。溶媒としてはアセトニトリルと水の6:4 (容量比) の混合溶液を用い、5μlを注入した。検出器はUV-260 nmを用いた。

15 B-1成分中の不純物を除去する方法としては、特に限定されるものではないが、水、メタノール等の溶剤でリパルプ洗浄 (溶剤で洗浄、ろ過を数回繰り返す) を行う方法が最も効果的で、且つコスト的にも有利である。

前記B-1成分は、樹脂成分 (A成分) 100重量部に対して1~100重量部、好ましくは5~90重量部、より好ましくは10~70重量部の範囲で配合される。特に15~50重量部の範囲が好ましい。B-1成分の配合割合は、所望する難燃性レベル、樹脂成分 (A成分) の種類および充填剤の種類とその配合量などによりその好適範囲が決定される。さらに難燃性改良樹脂、他の難燃剤またはフッ素含有樹脂の使用によってもB-1成分の配合量を変えることができ、多くの場合、これらの使用によりB-1成分の配合割合を低減することができる。

25 次に本発明の難燃性樹脂組成物 (I) に配合することができる難燃性改良樹脂 (C成分) について説明する。C成分の配合により難燃性を向上することができる。難燃性改良樹脂としてはフェノール樹脂 (C-i成分)、エポキシ樹脂 (C-ii成分) またはスチレン系樹脂 (C-iii) 成分が好適である。以下これらC

— i 成分～C—iii 成分について具体的に説明する。

C—i 成分として使用されるフェノール樹脂とは、フェノール性水酸基を複数有する高分子であれば任意であり、例えばノボラック型、レゾール型および熱反応型の樹脂、あるいはこれらを変性した樹脂が挙げられる。これらは、硬化剤未

5 添加の未硬化樹脂、半硬化樹脂、あるいは硬化樹脂であってもよい。中でも、硬化剤未添加で非反応性であるフェノールノボラック樹脂が難燃性、耐衝撃性、経済性の点で好ましい。また、形状は特に限定されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状など何れも使用できる。上記フェノール樹脂は必要に応じて1種または2種以上の混合物として使用することができる。

10 フェノール樹脂は特に限定するものではなく、一般に市販されているものを使用することができる。例えば、ノボラック型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1：0.7～1：0.9となるように反応槽に仕込み、さらにシウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後に加熱、還流反応を行う。生成した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、  
15 さらに残っている水と未反応のフェノール類を除去することにより得られる。これらの樹脂は複数の原料成分を用いることにより、共縮合フェノール樹脂を得ることができ、これについても同様に使用することができる。

また、レゾール型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1：1～1：2となるように反応槽に仕込み、さらに水酸化ナトリウム、アンモニア水、その他の塩基性物質などの触媒を加えた後、ノボラック型フェノール樹脂と同様の操作を行うことによって得ることができる。

ここで、フェノール類とはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、チモール、p-tert-ブチルフェノール、tert-ブチルカテコール、カテコール、イソオイゲノール、o-メトキシフェノール、4,25 4'-ジヒドロキシフェニルプロパン、サルチル酸イソアミル、サルチル酸ベンジル、サルチル酸メチル、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。これらのフェノール類は必要に応じて1種または2種以上の混合物として用いることができる。一方、アルデヒド類とは、ホルムアルデヒド、パラ

ホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、トリオキサン等が挙げられる。これらのアルデヒド類についても必要に応じて1種または2種以上の混合物として用いることができる。

フェノール樹脂の分子量についても、特に限定されるものではないが、好ましくは数平均分子量200～2,000、さらに好ましくは400～1,500の範囲のものが機械的物性、成形加工性、経済性に優れ好ましい。

C-ii 成分として使用されるエポキシ樹脂とは、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらのエポキシ樹脂は、その使用にあたって1種類のみに限定されるものではなく、2種類以上の併用または、各種変性されたものでも使用可能である。

難燃性改良樹脂としてのC-iii 成分と使用されるスチレン系樹脂としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンまたはビニルトルエンなどの芳香族ビニル単量体の単独重合体またはこれらの共重合体の他に、これら単量体とビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。C-iii 成分としてのスチレン系樹脂は、前記芳香族ビニル単量体成分の含有量が50重量%以上、好ましくは60重量%以上、特に好ましくは70重量%以上のものが好適である。

かかるC-iii 成分としてのスチレン系樹脂としては、例えばポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、アクリロニトリル・スチレン共重合体(ANS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS樹脂)、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体(MBS樹脂)、メチルメタクリレート・アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(MABS樹脂)、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリル・エチレンプロピレン系ゴム・スチレン共重合体(AES樹脂)等の樹脂、またはこれらの混合物が挙げられる。

前記難燃性改良樹脂(C成分)を配合する場合、その割合は、A成分100重

量部に対して0.01～4.5重量部、好ましくは0.1～4.0重量部、特に好ましくは0.5～3.5重量部である。C成分がC-iii成分である場合、その配合割合がA成分100重量部に対して0.01～1.0重量部、好ましくは0.1～5重量部の少量であっても、難燃性が著しく改良される。

5 本発明の難燃性樹脂組成物（I）には、充填剤（D成分）を配合することができる。充填剤は成形品の物性、特に機械的特性を改良する目的で配合されるものであればよく、無機あるいは有機の充填剤いずれであってもよい。好ましくは纖維状の充填剤である。

充填剤（D成分）としては、例えばガラスチョップドファイバー、ガラスミルドファイバー、ガラスロービングストランド、ガラスフレーク、ガラスピーブ、ガラス粉末等のガラス系充填剤；カーボンファイバー、カーボンミルドファイバー、カーボンロービングストランド、カーボンフレーク等のカーボン系充填剤；タルク、マイカ、ワラストナイト、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、セピオライト、ゾノライト、クレー、シリカ等の無機充填剤；アラミドファイバー等の有機充填剤；酸化チタン等の無機顔料、カーボンブラック等が挙げられ、これらのなかから選択するか、またはこれらの組み合わせとすることができます。また、樹脂組成物を補強する目的では、纖維状の充填剤を配合することが好ましく、ガラス纖維、または炭素纖維、もしくはこれらの混合物を配合することが好ましい。

20 これらの無機充填剤は必要に応じて収束剤または表面処理剤を用いることができる。収束剤または表面処理剤の種類としては特に限定はされないが、一般に官能性化合物、例えばエポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等が挙げられ、樹脂に適したものを選択することが好ましい。好ましくはエポキシ系化合物、より好ましくはビスフェノールA型または／およびノボラック型エポキシ樹脂である。

前記充填剤（D成分）を配合する場合、その割合は前記樹脂成分（A成分）100重量部に対して、1～200重量部、好ましくは1～150重量部、より好ましくは1～100重量部である。200重量部より多く配合すると樹脂組成物

の難燃性および物性低下の原因となり、また操作性、成形性についても困難となり、あまり好ましくない。

本発明の難燃性樹脂組成物（I）にはフッ素含有樹脂（E成分）を配合することができる。E成分の配合により成形品の難燃性が改良される。殊に成形品の燃

5 燃焼テストにおける滴下が抑制される。

E成分として使用するフッ素含有樹脂としては、フィブリル形成能を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素含有モノマーの単独または共重合体が挙げられる。

10 特にフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが好ましい。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしてはテトラフルオロエチレンを乳化重合して得られるラテックスを凝析および乾燥した粉末（いわゆるポリテトラフルオロエチレンのファインパウダーであり、ASTM規格においてタイプ3に分類されるもの）が挙げられる。あるいはそのラテックスに界面活性剤を15 加え濃縮および安定化して製造される水性分散体（いわゆるポリテトラフルオロエチレンのディスページョン）が挙げられる。

かかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの分子量は、標準比重から求められる数平均分子量において100万～1,000万、より好ましく200万～900万である。

20 さらにかかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは、1次粒子径が0.05～1.0  $\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、より好ましくは0.1～0.5  $\mu\text{m}$ である。ファインパウダーを使用する場合の2次粒子径としては1～1,000  $\mu\text{m}$ のものが使用可能であり、さらに好ましくは10～500  $\mu\text{m}$ のものを用いることができる。

25 かかるポリテトラフルオロエチレンはUL規格の垂直燃焼テストにおいて試験片の燃焼テスト時に溶融滴下防止性能を有しており、かかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしては具体的には、例えば三井・デュポンフロロケミカル（株）製のテフロン6Jおよびテフロン30J、ダイキン化学工

業（株）製のポリフロンMPA FA-500、ポリフロンF-201LおよびポリフロンD-1、および旭アイシーアイフロロポリマーズ（株）製のCD076などを挙げることができる。

かかるポリテトラフルオロエチレンはファインパウダーにおいて、2次凝集を防止するために各種の処理を施したものがより好ましく使用される。かかる処理としては、ポリテトラフルオロエチレンの表面を焼成処理することが挙げられる。またかかる処理としては、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンの表面を非フィブリル形成能のポリテトラフルオロエチレンで被覆することが挙げられる。本発明においてより好ましいのは後者の処理を行ったポリテトラフルオロエチレンである。前者の場合には、目的とするフィブリル形成能が低下しやすいためである。かかる場合フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが全体量の70～95重量%の範囲であることが好ましい。またフィブリル非形成能ポリテトラフルオロエチレンとしては、その分子量が標準比重から求められる数平均分子量において1万～100万、より好ましく1万～80万である。

かかるポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと称することがある）は、上記の通り固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。

かかるポリテトラフルオロエチレンは、通常の固体形状の他、水性エマルジョン、およびディスパージョン形態のものも使用可能であるが、分散剤成分が耐温熱性に悪影響を与えやすいため、特に固体状態のものが好ましく使用できる。

またかかるフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンは樹脂中の分散性を向上させ、さらに良好な外観および機械的特性を得るために、ポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンとビニル系重合体のエマルジョンとの凝集混合物も好ましい形態として挙げることができる。

ここでビニル系重合体としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、HIPS、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、MABS樹脂、AAS樹脂、ポリメチル（メタ）アクリレート、スチレンおよびブタジエンからなるブロック共重合体およびその水添共重合体、スチレンおよびイソブレンからなるブロック

共重合体、およびその水添共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、エチレン-プロピレンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレン-ブテンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体、エチレン-ブチルアクリレート等のエチレン-不飽和カルボン酸エ

5 ステルとの共重合体、ブチルアクリレート-ブタジエン等のアクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、ポリアルキル(メタ)アクリレート等のゴム質重合体、ポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル(メタ)アクリレートを含む複合ゴム、さらにかかる複合ゴムにステレン、アクリロニトリル、ポリアルキルメタクリレート等のビニル系单量体をグラフトした共重合体等を挙げることができる。

10 かかる凝集混合物を調製するためには、平均粒子径0.01~1 $\mu\text{m}$ 、特に0.05~0.5 $\mu\text{m}$ を有する上記ビニル系重合体の水性エマルジョンを、平均粒子径0.05~1.0 $\mu\text{m}$ 、特に0.05~1.0 $\mu\text{m}$ を有するポリテトラフルオロエチレンの水性エマルジョンと混合する。かかるポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンは、含フッ素界面活性剤を用いる乳化重合でポリテトラフルオロエチレンを重合させることにより得られる。なお、かかる乳化重合の際、ヘキサフルオロプロピレン等の他の共重合体成分をポリテトラフルオロエチレン全体の10重量%以下で共重合させることも可能である。

15 なお、かかる凝集混合物を得る際には、適当なポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンは通常40~70重量%、特に50~65重量%の固形分含量を有し、ビニル系重合体のエマルジョンは25~60重量%、特に30~45重量%の固形分を有するものが使用される。さらに凝集混合物中のポリテトラフルオロエチレンの割合は、凝集混合物に使用されるビニル系重合体との合計100重量%中、1~80重量%、特に1~60重量%のものが好ましく使用できる。上記のエマルジョンを混合後、攪拌混合し塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の

20 金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固させることにより分離回収する製造方法を好ましく挙げることができる。他に攪拌した混合エマルジョンをスプレー乾燥、凍結乾燥等の方法により回収する方法も挙げることができる。

25 また、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンのエマルジョン

とビニル系重合体のエマルジョンとの凝集混合物の形態は種々のものが使用可能であり、例えばポリテトラフルオロエチレン粒子の周りをビニル系重合体が取り囲んだ形態、ビニル系重合体の周りをポリテトラフルオロエチレンが取り囲んだ形態、1つの粒子に対して、数個の粒子が凝集した形態などを挙げることができ  
5 る。

さらに、凝集混合体のさらに外層に、同じまたは別の種類のビニル系重合体がグラフト重合したものも使用可能である。かかるビニル系单量体としては、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ドデシル、アクリロニトリル、アクリル酸-  
10 2-エチルヘキシルを好ましく挙げることができ、これらは単独でもまた共重合することも可能である。  
15

上記のフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンとビニル系重合体のエマルジョンとの凝集混合物の市販品としては、三菱レイヨン(株)よりメタブレン「A3000」、およびGEスペシャリティーケミカルズ社より「BLENDEX449」を代表例として挙げることができる。

E成分を配合する場合その割合は、A成分100重量部に対して0.01~1.0重量部が好ましく、より好ましくは0.1~5重量部である。0.01重量部以上では十分な溶融滴下防止性能が得られ易く、1.0重量部以下では外観不良や分散不良を起こし難くなり、さらに経済的にも有利となるため好ましい。

20 次に本発明の難燃性樹脂組成物(I)における実施態様のいくつかについて説明する。

その一つの実施態様は、下記(A)~(E)の成分より実質的になる難燃性樹脂組成物(I)であり、この態様による組成物はE成分としてフッ素含有樹脂が含有され、成形品の燃焼テストにおいて、滴下防止効果が優れている。

25 (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分(A成分)100重量部、

(B) 前記一般式(1)で表されかつ酸価が0.7mgKOH/g以下である有機リン化合物(B-1成分)1~100重量部、

(C) 難燃性改良樹脂（C成分）0～50重量部、  
(D) 充填剤（D成分）0～200重量部、および  
(E) フッ素含有樹脂（E成分）0.01～10重量部から実質的になる難燃性樹脂組成物。

5 他の実施態様は、下記（A）～（E）より実質的になりかつ熱安定性（MVRの変化率）が20%以下、好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下である難燃性樹脂組成物であり、この態様による組成物はB-1成分の純度（とりわけ酸価またはHPLC純度）が優れていることに起因して成形品の熱安定性（特に機械的強度の熱による安定性）が優れている。こ  
10 こで熱安定性の測定は、後述する方法に従って調べられる。

(A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分（A成分）100重量部、  
(B) 前記一般式（1）で表される有機リン化合物（B-1成分）1～100重量部、  
15 (C) 難燃性改良樹脂（C成分）0～50重量部、  
(D) 充填剤（D成分）0～200重量部および、  
(E) フッ素含有樹脂（E成分）0～10重量部。

さらに他の実施態様は、下記（A）、（B）、（C）および（E）の成分より実質的になり全光線透過率が80%以上、好ましくは83%以上、より好ましくは8  
20 5%以上である透明性を有する難燃性樹脂組成物である。この態様による組成物は、実質的に充填剤を含有していない透明性の良好な成形品を与える。B-1成分の有機リン化合物は無着色の粉末であり、A成分の樹脂に対する相溶性にも優れているので、この組成物の成形品は透明性に優れしかも顔料や染料を添加した場合、鮮やかな着色を有する透明性成形品が得られる。

25 (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分（A成分）100重量部、  
(B) 下記一般式（1）で表されかつ酸価が0.7mgKOH/g以下である有機リン化合物（B-1成分）1～100重量部、

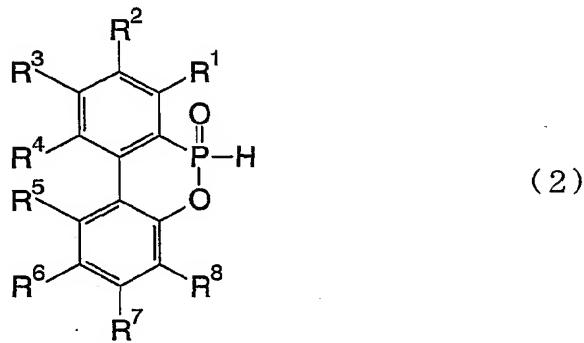
(C) 難燃性改良樹脂 (C成分) 0～50重量部および

(E) フッ素含有樹脂 (E成分) 0～10重量部

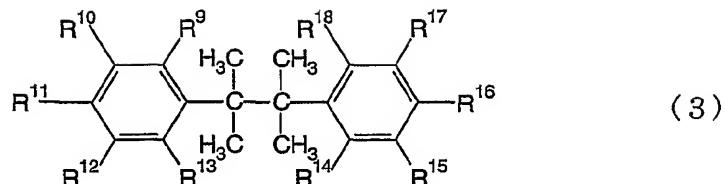
前記した本発明の難燃性樹脂組成物 (I) は、ハロゲンを実質的に含有しない組成物であり、V-2レベル以上は当然のこと、大部分の実施態様ではV-0レベルの難燃性が達成される。本発明の組成物 (I) は、具体的には厚さ1.6mmの成形品においてUL-94規格の難燃レベルV-0を達成することができ、また好適条件では、厚さ0.8mmの成形品においてもV-0を達成することができる。

次に本発明における難燃性樹脂組成物 (II) について具体的に説明する。難燃性樹脂組成物 (II) は、下記A成分～D成分より実質的になる。

(A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分 (A成分) 100重量部、(B) 下記一般式 (2) で表される有機リン化合物 (B-2成分) 5～30重量部および下記一般式 (3) で表されるビスクミル化合物 (B-3成分) 0.01～5重量部、(C) 難燃性改良樹脂 (C成分) 0～50重量部および (D) 充填剤 (D成分) 0～200重量部から実質的になる難燃性樹脂組成物。



(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基またはAr<sup>3</sup>-Y-式で表される基 (ここでYは-O-、-S-または炭素数1～8のアルキレン基を示し、Ar<sup>3</sup>は炭素数6～15のアリール基を示す) を示す。)



(ここで、R<sup>9</sup>～R<sup>18</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基またはAr<sup>3</sup>—Y—式で表される基（ここでYは—O—、—S—または炭素数1～8のアルキレン基を示し、Ar<sup>3</sup>は炭素数6～15のアリール基を示す）を示す。)

前記難燃性樹脂組成物（II）は、難燃剤としてB-2成分およびB-3成分を組合せて、使用する点に特徴を有している。この組成物（II）において、樹脂成分（A成分）、難燃性改良樹脂（C成分）、充填剤（D成分）およびフッ素含有樹脂（E成分）は、いずれも前記難燃性樹脂組成物（I）において説明したもののと同じ成分が使用され、好適な成分は同様に好適な成分である。またこれら各成分の割合および各成分の好適な割合は、組成物（I）および（II）において共通している。従って、この組成物（II）においてA成分、C成分、D成分およびE成分についてその詳細の説明は省略することにする。以下B-2成分およびB-3成分について説明する。

難燃性樹脂組成物（II）における難燃剤は、前記一般式（2）で表される有機リン化合物（B-2成分）および前記一般式（3）で表されるビスクミル化合物（B-3成分）である。

前記一般式（2）の有機リン化合物（B-2成分）は、6H-ベンゾ[c, e][1, 2]オキサホスホリン-6-オン誘導体である。この化合物における2つのベンゼン環には、それぞれ1～4個、好ましくは1～2個の置換基を有していてもよい。その置換基（R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>）としては、（i）メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基およびノニル基の如き炭素数1～12のアルキル基、好ましくは炭素数1～9のアルキル基、（ii）メトキシ基、エトキシ基、プロポ

キシ基、ブトキシ基およびペントキシ基の如き炭素数1～12のアルキルオキシ基、好ましくは炭素数1～9のアルキルオキシ基、(i i i)メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基およびベンチルチオ基の如き炭素数1～12のアルキルチオ基、好ましくは炭素数1～9のアルキルチオ基および(i v)  $Ar^3-Y$ 式で表される基(ここでYは-O-、-S-または炭素数1～8、好ましくは炭素数1～4のアルキレン基を示し、 $Ar^3$ は炭素数6～15、好ましくは炭素数6～10のアリール基を示す)が挙げられる。B-2成分として、 $R^1$ ～ $R^8$ が全て水素原子である有機リン化合物は入手容易であり特に好ましい。

かかるB-2成分の有機リン化合物は、通常フリーデル・クラフツ型触媒存在下にてo-フェニルフェノール化合物に3塩化リンを加熱縮合させ、しかる後に加水分解を行うことによって得ることができる。かかる反応は、例えば、特開昭47-16436号公報、特開平7-145185号公報、特開平10-1490号公報に開示されており、この手法が好ましく採用される。

前記一般式(3)のビスクミル化合物(B-3成分)における2つのベンゼン環には、それぞれ1～5個、好ましくは1～3個の置換基を有していてもよい。その置換基としては、前記一般式(2)における置換基と同様に前記(i)炭素数1～12のアルキル基、(i i)炭素数1～12のアルキルオキシ基、(i i i)炭素数1～12のアルキルチオ基および(i v)  $Ar^3-Y$ 式で表される基から選ばれる置換基が挙げられる。B-3成分として、 $R^9$ ～ $R^{18}$ が全て水素原子である化合物(ビスクミル)は入手容易でありかつ経済的にも特に好ましい。

組成物(I I)において、B-2成分の配合量は、樹脂成分(A成分)100重量部に対して、5～30重量部であり、好ましくは6～25重量部、より好ましくは7～20重量部である。5重量部より少ないと得られる樹脂組成物は難燃性に劣り好ましくなく、30重量部より多く配合すると樹脂組成物の物性低下の原因となり、またコスト的に不利でもあり好ましくない。

また、B-3成分の配合量は樹脂成分(A成分)100重量部に対して、0.01～5重量部であり、好ましくは0.02～4重量部、より好ましくは0.0

3～3重量部である。0.01重量部より少ないと得られる樹脂組成物は難燃性に劣り好ましくなく、5重量部より多く配合すると樹脂組成物の物性低下、さらに難燃性の低下の原因となり、またコスト的に不利でもあり好ましくない。

組成物（II）において、B-2成分およびB-3成分の合計は、A成分10  
5 0重量部に対して、6～33重量部、好ましくは7～30重量部であるのが有利  
であり、またB-2成分/B-3成分の重量比が4/1～70/1の範囲、好ま  
しくは5/1～60/1の範囲であるのが有利である。

組成物（II）は、ハロゲンを実質的に含有しない組成物であり、厚さ1.6  
mmの成形品、好適条件下では厚さ0.8mmの成形品において、UL-94規  
10 格の難燃レベルV-0を達成することができる。

本発明の難燃性樹脂組成物（I）および（II）において、これら組成物を構  
成するA成分、B成分（B-1成分、B-2成分およびB-3成分）、C成分、  
D成分およびE成分については既に説明したが、これら成分以外であっても必要  
に応じて他の成分を本発明の目的を損なわない限り、使用することができる。以  
15 下組成物（I）および（II）において共通して添加することができる他の成分  
について説明する。

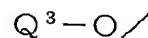
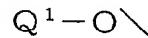
（1）リンまたはリン化合物（F成分）；

組成物（I）および（II）において、有機リン化合物（B成分）以外に、難  
燃剤としてそれ自体公知のリンまたはリン化合物（F成分）を使用することができ  
20 きる。B成分にF成分を併用することにより、難燃効果、物理的強度または耐熱  
性を改良することもでき、さらにコストを低減できる効果がある。

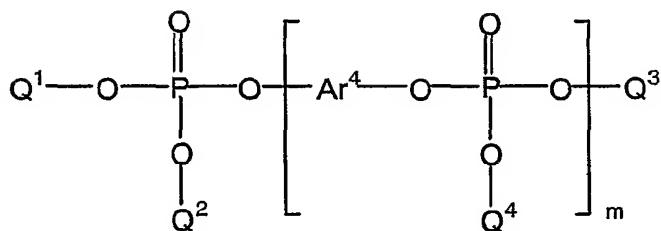
F成分としては下記（F-1）～（F-4）を例示することができる。

（F-1）；赤リン

（F-2）；下記一般式（F-2）で表されるトリアリールホスフェート



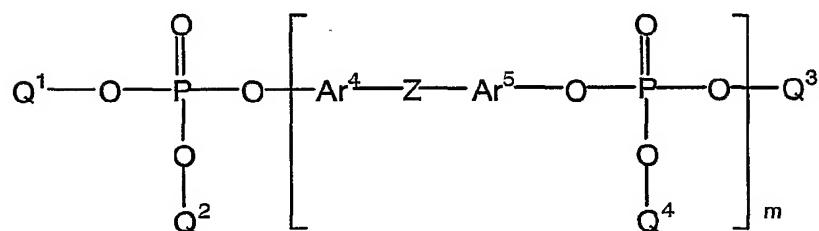
(F-3); 下記一般式 (F-3) で表される縮合リン酸エステル



5

... (F - 3)

(F-4)；下記一般式 (F-4) で表される縮合リン酸エステル



10

... (F - 4)

前記式 (F-2) ~ (F-4) 中  $Q^1$  ~  $Q^4$  は、それぞれ同一もしくは異なつていてもよく、炭素数 6 ~ 15 のアリール基、好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。このアリール基の具体例としてはフェニル基、ナフチル基、またはアントリル基が挙げられる。これらアリール基は 1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 3 個の置換基を有していてもよく、その置換基としては、(i) メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基およびノニル基の如き炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、(ii) メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基およびペントキシ基の如き炭素数 1 ~ 12 のアルキルオキシ基、好ましくは炭素数 1 ~ 9 のアルキルオキシ基、(iii) メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基およびペンチルチオ基の如き炭素数 1 ~

1 2 のアルキルチオ基、好ましくは炭素数 1 ~ 9 のアルキルチオ基および (iv)  $Ar^6-W^1$  式で表される基 (ここで  $W^1$  は -O-、 -S- または炭素数 1 ~ 8、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基を示し、  $Ar^6$  は炭素数 6 ~ 15、好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基を示す) が挙げられる。

5 式 (F-3) および (F-4) において、  $Ar^4$  および  $Ar^5$  は、 両者が存在する場合 (F-4 の場合) には同一または異なっていてもよく、 炭素数 6 ~ 15 のアリーレン基、 好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基を示す。 具体例としては、 フェニレン基またはナフチレン基が挙げられる。 このアリーレン基は 1 ~ 4 個、 好ましくは 1 ~ 2 個の置換基を有していてもよい。 かかる置換基としては、

10 (i) メチル基、 エチル基、 プロピル基、 イソプロピル基、 n-ブチル基、 s e c-ブチル基および t e r t-ブチル基の如き炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 (ii) ベンジル基、 フェネチル基、 フェニルプロピル基、 ナフチルメチル基およびクミル基の如き炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、 (iii)  $Q^5-W^2$  式で示される基 (ここで  $W^2$  は -O- または -S- を示し、  $Q^5$  は炭素数 1 ~ 4、 好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基または炭素数 6 ~ 15、 好ましくは 6 ~ 10 のアリール基を示す) および (iv) フェニル基の如き炭素数 6 ~ 15 のアリール基が挙げられる。

式 (F-3) および (F-4) において、  $m$  は 1 ~ 5 の整数、 好ましくは 1 ~ 3 の整数を示し、 特に好ましくは 1 である。

20 式 (F-4) において  $Z$  は  $Ar^4$  および  $Ar^5$  を結合する単結合もしくは基であり、  $-Ar^4-Z-Ar^5$  は通常ビスフェノールから誘導される残基である。 かくして  $Z$  は単結合、 -O-、 -CO-、 -S-、 -SO<sub>2</sub>- または炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を示し、 好ましくは単結合、 -O-、 またはイソプロピリデンである。

25 前記 (F-1) ~ (F-4) のリンまたはリン化合物以外のリン化合物であっても B 成分と併用することができる。 例えば組成物 (I) においては、 B-2 成分を併用することもできまた組成物 (II) においては B-1 成分を併用することもできる。

前記（F-1）～（F-4）のリンもしくはリン化合物（F成分）を樹脂組成物に配合する場合、その割合は、有機リン化合物（B成分）100重量部当たり、好ましくは1～100重量部、より好ましくは5～80重量部、特に好ましくは10～60重量部の範囲が適当である。前記（F-1）～（F-4）のリンもしくはリン化合物の内、好ましくは（F-2）～（F-4）のリン化合物である。

5 (2) 難燃助剤；

本発明の難燃性樹脂組成物（I）および（II）には、さらに知られた難燃助剤を配合することができる。難燃助剤としては、例えばシリコーンオイルを挙げることができる。かかるシリコーンオイルとしては、ポリジオルガノシロキサンを骨格とし、好ましくはポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジメチルシロキサン、あるいはそれらの任意の共重合体または混合物であり、なかでもポリジメチルシロキサンが好ましく用いられる。その粘度は好ましくは0.8～5000センチポイズ（25℃）、より好ましくは10～100センチポイズ（25℃）、さらに好ましくは50～500センチポイズ（25℃）であり、かかる粘度の範囲のものは難燃性に優れ好ましい。かかるシリコーンオイルの配合量は、樹脂成分（A成分）100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲が好ましい。

(3) 相溶化剤；

本発明の難燃性樹脂組成物（I）および（II）には、必要に応じて、相溶化剤を添加しても良い。本相溶化剤の種類に関しては特に限定されるものではなく、A成分中のA-1成分とA-2成分、またはA成分およびC成分を2種以上の混合物として使用する際に、重合体同士、A成分および／またはC成分の樹脂成分とその他の添加剤を相溶化できるものが好ましい。相溶化剤を添加することによって、本発明の難燃性樹脂組成物（I）および（II）の機械物性等を向上させるのみならず、難燃性についても向上させることが可能である。相溶化剤の添加量に関しては、特に限定されるものではなく、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

(4) 添加剤；

本発明の難燃性樹脂組成物（I）および（II）には、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤などの劣化防止剤、滑剤、帯電防止剤、離型剤、可塑剤、着色剤（顔料）などを添加しても良い。前記添加剤の使用量は、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、機械的強度などを損なわない範囲で、添加剤の種類

5 および目的に応じて適当に選択できる。

本発明の難燃性樹脂組成物（I）および（II）の調製は、樹脂成分（A成分）、有機リン化合物（B成分）および必要に応じてその他成分を、V型プレンダー、スーパーミキサー、スーパーフローター、ヘンシェルミキサーなどの混合機を用いて予備混合し、かかる予備混合物は混練機に供給し、溶融混合する方法

10 が好ましく採用される。混練機としては、種々の溶融混合機、例えばニーダー、単軸または二軸押出機などが使用でき、なかでも二軸押出機を用いて樹脂組成物を220～280℃、好ましくは230～270℃の温度で溶融して、サイドフィーダーにより液体成分を注入し、押し出し、ペレタイザーによりペレット化する方法が好ましく使用される。

15 本発明の難燃性樹脂組成物（I）および（II）は、実質的にハロゲンを含有せず、非常に高い難燃性能を有し、家電製品部品、電気・電子部品、自動車部品、機械・機構部品、化粧品容器などの種々の成形品を成形する材料として有用である。具体的には、ブレーカー部品、スイッチ部品、モーター部品、イグニッショ

20 ネコイルケース、電源プラグ、電源コンセント、コイルボビン、コネクター、リーダー、ヒューズケース、フライバックトランス部品、フォーカスロック部品、ディストリビューターキャップ、ハーネスコネクターなどに好適に用いることができる。さらに、薄肉化の進むハウジング、ケーシングまたはシャーシ、例えば、電子・電気製品（例えば電話機、パソコン、プリンター、ファックス、コピー機、ビデオデッキ、オーディオ機器などの家電・OA機器またはそれらの部

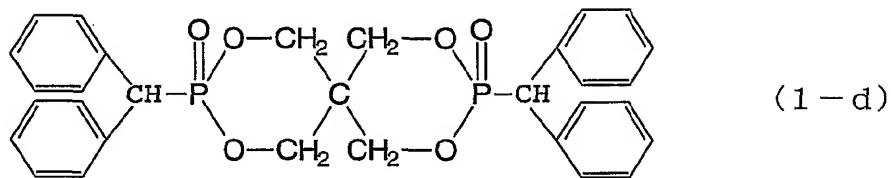
25 品など）のハウジング、ケーシングまたはシャーシに有用である。特に優れた耐熱性、難燃性が要求されるプリンターの筐体、定着ユニット部品、ファックスなど家電・OA製品の機械・機構部品などとしても有用である。

成形方法としては射出成形、ブロー成形、プレス成形等、特に限定されるもの

ではないが、好ましくはペレット状の樹脂組成物を射出成形機を用いて、射出成形することにより製造される。

本発明の難燃性樹脂組成物（I）に使用されるB-1成分中（1-d）の有機リン化合物は、本発明者らの知る限り新規な化合物であり、本発明者らによって  
5 初めて提供され、難燃剤としての利用が見出された。

かくして本発明によれば、下記式（1-d）で表される有機リン化合物よりなる難燃剤およびその有機リン化合物を難燃剤としての有効量を含有する難燃性樹脂組成物が提供される。（1-d）の有機リン化合物は、ポリエステル樹脂の難燃剤として利用できるが、他の樹脂の難燃剤としてもその効果を有することが期  
10 待される。



### 15 実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、評価は下記の方法で行った。

#### (1) 難燃性（UL-94評価）

難燃性は厚さ1/16インチ(1.6mm)および1/32インチ(0.8mm)のテストピースを用い、難燃性の評価尺度として、米国UL規格のUL-94に規定されている垂直燃焼試験に準じて評価を行った。どの試験片も炎を取り去った後の燃焼が10秒以内で消火し、且つ、滴下物が綿着火をおこさないものがV-0、燃焼が30秒以内で消火し、且つ、滴下物が綿着火をおこすものがV-2であり、この評価基準以下のものをn o t Vとした。

#### 25 (2) 難燃性（O I 試験）

JIS-K-7201に準拠して行った。数値が高いほど難燃性に優れる。

## (3) 酸価

JIS-K-3504に準拠して測定を実施した。

## (4) MVR (流動性試験)

ISO-1133に準拠して測定を実施した。

## 5 (5) 熱安定性 (MVRの変化率)

ペレットを130°Cで24時間処理した。処理前後のペレットのMVRを230°C、3.8 kg荷重の条件で測定し、次式によりその変化率 (ΔY) を求めた。

$$\Delta Y = ( | Y_2 - Y_1 | / Y_1 ) \times 100 \text{ (%)}$$

Y<sub>1</sub> ; 処理前のMVR (cm<sup>3</sup>/10min)

10 Y<sub>2</sub> ; 処理後のMVR (cm<sup>3</sup>/10min)

次に実施例において使用した有機リン化合物の調製例を示した。

## 調製例 1

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド (FR-1) の調製

15 温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール6.81部、ピリジン0.16部、トルエン8.65部を仕込み、攪拌した。該反応容器に三塩化リン13.76部を該滴下ロートを用い添加し、添加終了後、60°Cにて加熱攪拌を行った。反応後、室温まで冷却し、得られた反応物に塩化メチレン26.50部を添加し、氷冷しながらターシャリーブタノール7.42部および塩化メチレン1.25部を滴下した。得られた結晶をトルエンおよび塩化メチレンにて洗浄しろ過した。得られたろ取物を80°C、1.33 × 10<sup>2</sup> Paで12時間乾燥し、白色の固体10.76部を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P、<sup>1</sup>HNMRスペクトルにより2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジヒドロ-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器に得られた2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジヒドロ-3, 9-ジオキサイド7.31部、DMF 47.22部を仕込み、

攪拌した。該反応容器に氷冷下ナトリウムメトキシド3.53部を添加した。氷冷にて2時間攪拌した後に、室温にて5時間攪拌を行った。さらにDMFを留去した後に、DMF18.89部を添加し、該反応混合物に氷冷にてベンジルプロマイド10.94部滴下した。氷冷下3時間攪拌した後DMFを留去し、水およびメタノールにて洗浄ろ過した。得られたろ取物を120°C、1.33×10<sup>3</sup>Paで19時間乾燥し、白色の固体10.15部を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび元素分析により2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。収率は78%、<sup>31</sup>PNMR純度は99%であった。また、本文記載の方法で測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0.06mgKOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz) : δ 7.2-7.4 (m, 10H), 4.1-4.5 (m, 8H), 3.5 (d, 4H)、<sup>31</sup>P-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 120MHz) : δ 23.1 (S)、融点: 255-256°C、元素分析 計算値: C, 55.89; H, 5.43、測定値: C, 56.24; H, 5.35

#### 調製例2

2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド (FR-2) の調製

攪拌機、温度計、コンデンサーを有する反応容器に、3, 9-ジベンジロキシ-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン408.3g (1.0mol) およびベンジルプロマイド342.1g (2.0mol) を充填し、室温下攪拌しながら、乾燥窒素をフローさせた。次いでオイルバスで加熱を開始し、オイルバス温度150°Cで10分保持した。その後オイルバスを取り除き室温まで冷却した。得られた白色固体状の反応物にメタノール2000mlを加えて攪拌洗浄後、グラスフィルターを用いて白色粉末を濾別した。次いで濾別した白色粉末を50wt%のメタノール水溶液2000mlで洗浄し、得られた白色粉末を100Pa、120°Cで8時間乾燥させて、

ビスベンジルペンタエリスリトールジホスホネート 334.6 gを得た。生成物は質量スペクトル分析、<sup>1</sup>H、<sup>31</sup>P核磁気共鳴スペクトル分析および元素分析でビスベンジルペンタエリスリトールジホスホネートであることを確認した。収率82%、HPLC純度99.2%、酸価0.34 KOHmg/gであった。

5 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) : δ 7.2-7.4 (m, 10 H), 4.1-4.5 (m, 8 H), 3.5 (d, 4 H), <sup>31</sup>P-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 120 MHz) : δ 23.1 (s)、融点: 257°C

#### 調製例 3

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド (FR-3) の調製

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール6.81部、ピリジン0.16部、トルエン8.65部を仕込み、攪拌した。該反応容器に三塩化リン13.76部を該滴下ロートを用い添加し、添加終了後、60°Cにて加熱攪拌を行った。得られた反応混合物にベンジルアルコール10.82部を添加し加熱攪拌を行った。反応終了後、ベンジルプロマイドを0.1部添加し、反応容器を密封した後、200°Cにて加熱を行った。

該反応混合物を冰冷し、発生した白色固体を濾取し、100°C、1.33×10Paにて減圧乾燥を行った。得られた白色固体は<sup>31</sup>P、<sup>1</sup>HNMRスペクトルにより2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。酸価は2.5mg KOH/gであった。

#### 調製例 4

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジα-メチルベンジル-3, 9-ジオキサイド (FR-4) の調製

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール6.81部、ピリジン0.16部、トルエン8.65部を仕込み、攪拌した。該反応容器に三塩化リン13.76部を該滴下ロートを用い添加し、添加終了後、

60°Cにて加熱攪拌を行った。反応後、室温まで冷却し、得られた反応物に塩化メチレン26.50部を添加し、氷冷しながらターシャリーブタノール7.42部および塩化メチレン1.25部を滴下した。得られた結晶をトルエンおよび塩化メチレンにて洗浄しろ過した。得られたろ取物を80°C、1.33×10<sup>2</sup>Paで12時間乾燥し、白色の固体10.76部を得た。得られた固体は<sup>31</sup>PNMR、<sup>1</sup>HNMRスペクトルにより2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジヒドロ-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器に得られた2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジヒドロ-3, 9-ジオキサイド7.31部、DMF47.22部を仕込み、攪拌した。該反応容器に氷冷下ナトリウムメトキシド3.53部を添加した。氷冷にて2時間攪拌した後に、室温にて5時間攪拌を行った。さらにDMFを留去した後に、DMF18.89部を添加し、該反応混合物に氷冷にて(1-ブロモエチル)ベンゼン11.84部を滴下した。氷冷下3時間攪拌した後DMFを留去し、水およびメタノールにて洗浄しろ過した。得られたろ取物を120°C、1.33×10<sup>2</sup>Paで19時間乾燥し、白色の固体8.5部を得た。得られた固体は<sup>31</sup>PNMR、<sup>1</sup>HNMRスペクトルおよび元素分析により2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジα-メチルベンジル-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。<sup>31</sup>PNMR純度は99%であった。また、本文記載の方法で測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0.03mgKOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz): δ 7.2-7.4 (m, 10H), 4.0-4.2 (m, 4H), 3.4-3.8 (m, 4H), 3.3 (q d, 4H), 1.6 (ddd, 6H), <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 120MHz): δ 28.7 (s)、融点: 190-210°C、元素分析 計算値: C, 57.80; H, 6.01、測定値: C, 57.83; H, 5.96

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイド(FR-5)の調製

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器にペンタエリスリトール 5 6. 81部、ピリジン0. 16部、トルエン8. 65部を仕込み、攪拌した。該反応容器に三塩化リン13. 76部を該滴下ロートを用い添加し、添加終了後、60°Cにて加熱攪拌を行った。反応後、室温まで冷却し、得られた反応物に塩化メチレン26. 50部を添加し、氷冷しながらターシャリーブタノール7. 42部および塩化メチレン1. 25部を滴下した。得られた結晶をトルエンおよび塩 10 化メチレンにて洗浄しろ過した。得られたろ取物を80°C、1. 33×10<sup>2</sup>Paで12時間乾燥し、白色の固体10. 76部を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P NMR、<sup>1</sup>HNMRスペクトルにより2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジヒドロ-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。

15 温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器に得られた2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジヒドロ-3, 9-ジオキサイド7. 31部、DMF 47. 22部を仕込み、攪拌した。該反応容器に氷冷下ナトリウムメトキシド3. 53部を添加した。氷冷にて2時間攪拌した後に、室温にて5時間攪拌を行った。さらにDMFを留去 20 した後に、DMF 18. 89部を添加し、該反応混合物に氷冷にて(2-ブロモエチル)ベンゼン11. 84部を滴下した。氷冷下3時間攪拌した後DMFを留去し、水およびメタノールにて洗浄しろ過した。得られたろ取物を120°C、1. 33×10<sup>2</sup>Paで19時間乾燥し、白色の固体11. 3部を得た。得られた固体は<sup>31</sup>P NMR、<sup>1</sup>HNMRスペクトルおよび元素分析により2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。<sup>31</sup>P NMR純度は99%であった。また、本文記載の方法で測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0. 03mg KOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ 7.1-7.4 (m, 10H), 3.85-4.65 (m, 8H), 2.90-3.05 (m, 4H), 2.1-2.3 (m, 4H), <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 120 MHz) : δ 31.5 (S), 融点: 245-246°C, 元素分析 計算値: C, 57.80; H, 6.01, 5 測定値: C, 58.00; H, 6.07

## 調製例6

2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイド (FR-6) の調製

10 攪拌機、温度計、コンデンサーを有する反応容器に、3, 9-ジ(2-フェニルエトキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン436.4g (1.0mol) および2-フェニルエチルプロマイド370.1g (2.0mol) を充填し、室温下攪拌しながら、乾燥窒素をフローさせた。次いでオイルバスで加熱を開始し、オイルバス温度180°Cで10時間保持した。その後オイルバスを取り除き室温まで冷却した。得られた白色固体状の反応物にメタノール2000mlを加えて攪拌洗浄後、グラスフィルターを用いて白色粉末を濾別した。次いで濾別した白色粉末を50wt%のメタノール水溶液2000mlで洗浄し、得られた白色粉末を100Pa、120°Cで8時間乾燥させて、2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイド362.3gを得た。生成物は質量スペクトル分析、<sup>1</sup>H、<sup>31</sup>P核磁気共鳴スペクトル分析および元素分析でビス2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイドであることを確認した。収率83%、HPLC純度99.3%、酸価0.41KOHmg/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ 7.1-7.4 (m, 10H), 3.85-4.65 (m, 8H), 2.90-3.05 (m, 4H), 2.1-2.3 (m, 4H), <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 120 MHz) : δ 31.5 (S),

融点：245-246°C

調製例 7

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド(FR-5 7)の調製

攪拌装置、攪拌翼、還流冷却管、温度計を備えた10リットル三つ口フラスコに、ジフェニルメチルホスホン酸ジクロリドを2058.5g(7.22mol)とペンタエリスリトール468.1g(3.44mol)、ピリジン1169.4g(14.8mol)、クロロホルム8200gを仕込み、窒素気流下、60°Cまで加熱し、6時間攪拌させた。反応終了後、クロロホルムを塩化メチレンで置換し、当該反応混合物に蒸留水6Lを加え攪拌し、白色粉末を析出させた。これを吸引濾過により濾取し、得られた白色物をメタノールを用いて洗浄した後、100°C、1.33×10<sup>2</sup>Paで10時間乾燥し、白色の固体1156.2gを得た。得られた固体は<sup>31</sup>P-NMR、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよび元素分析により2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイドである事を確認した。<sup>31</sup>P-NMR純度は99%であった。また、本文記載の方法で測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0.3mgKOH/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz): δ 7.20-7.60(m, 20H), 5.25(d, 2H), 4.15-4.55(m, 8H), <sup>31</sup>P-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 120MHz): δ 20.9、融点：265°C、元素分析計算値：C, 66.43; H, 5.39、測定値：C, 66.14; H, 5.41

25 調製例 8

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド(FR-8)の調製

攪拌機、温度計、コンデンサーを有する反応容器に、3, 9-ビス(ジフェニルメトキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン560.5g(1.0mol)およびジフェニルメチルブロマイド494.3g(2.0mol)を充填し、室温下攪拌しながら、乾燥窒素をフローさせた。次いでオイルバスで加熱を開始し、オイルバス温度150℃で15分保持した。その後オイルバスを取り除き室温まで冷却した。得られた白色固体状の反応物にアセトン2000mlを加えて攪拌洗浄後、グラスフィルターを用いて白色粉末を濾別した。次いで濾別した白色粉末を50wt%のメタノール水溶液2000mlで洗浄し、得られた白色粉末を100Pa、120℃で8時間乾燥させて、2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン、3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド398.0gを得た。生成物は質量スペクトル分析、<sup>1</sup>H、<sup>31</sup>P核磁気共鳴スペクトル分析および元素分析で2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン、3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイドであることを確認した。収率71%、HPLC純度99.1%、酸価0.39KOHmg/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6, 300MHz): δ 7.20-7.60(m, 20H), 5.25(d, 2H), 4.15-4.55(m, 8H), <sup>31</sup>P-NMR(DMSO-d6, 120MHz): δ 20.9、融点: 264℃

20 調製例9

2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン、3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド(FR-9)の調製

攪拌機、温度計、コンデンサーを有する反応容器に、3, 9-ビス(ジフェニルメトキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン560.5g(1.0mol)およびジフェニルメチルブロマイド494.3g(2.0mol)を充填し、室温下攪拌しながら、乾燥窒素をフローさせた。次いでオイルバスで加熱を開始し、オイルバス温度150℃

で15分保持した。その後オイルバスを取り除き室温まで冷却した。得られた白色固体状の反応物にアセトン2000mlを加えて攪拌洗浄後、グラスフィルターを用いて白色粉末を濾別した。次いで濾別した白色粉末を50wt%のメタノール水溶液2000mlで洗浄し、得られた白色粉末を100Pa、120°Cで5時間乾燥させて、2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド409.6gを得た。生成物は質量スペクトル分析、<sup>1</sup>H、<sup>31</sup>P核磁気共鳴スペクトル分析および元素分析で2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイドであることを確認した。収率73%、HPLC純度99.2%、酸価0.63KOHmg/gであった。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6, 300MHz): δ 7.20-7.60 (m, 20H), 5.25 (d, 2H), 4.15-4.55 (m, 8H), <sup>31</sup>P-NMR(DMSO-d6, 120MHz): δ 20.9、融点: 264°C

15 実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

(I) ポリエステル樹脂(A-1成分)

①ポリブチレンテレフタレート(帝人(株)製TRB-H)を用いた(以下PBT-1と称する)。230°C、3.8kg荷重で測定したMVR値は、9.5cm<sup>3</sup>/10minであった。

20 ②ポリブチレンテレフタレート(帝人(株)製TRB-J)を用いた(以下PBT-2と称する)。230°C、3.8kg荷重で測定したMVR値は、12.5cm<sup>3</sup>/10minであった。

③ポリエチレンテレフタレート(帝人(株)製TR-8580H)を用いた(以下PET-1と称する)。280°C、1.2kg荷重で測定したMVR値は、42.4cm<sup>3</sup>/10minであった。

25 ④ポリエチレンテレフタレート(帝人(株)製TR-8550T)を用いた(以下PET-2と称する)。280°C、1.2kg荷重で測定したMVR値は、51.5cm<sup>3</sup>/10minであった。

## (II) 熱可塑性樹脂 (A - 2 成分)

①ポリフェニレンエーテル (旭化成工業 (株) 製ザイロンP - 402) を用いた (以下P P Eと称する)。

②ポリカーボネート (帝人化成 (株) 製パンライトL - 1225WP) を用いた (以下P Cと称する)。

③ナイロン6 (帝人 (株) 製N F - 8020) を用いた (以下P Aと称する)。

④ABS樹脂 (日本エイアンドエル (株) 製サンタックUT - 61) を用いた (以下A B Sと称する)。

(III) 有機リン化合物 (B - 1 成分)

10 ①調製例1で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド {前記一般式 (1)において、 $X_1$ および $X_2$ が同一であり、且つALがメチレン基、Arがフェニル基であり、nが1であるリン系化合物 (以下F R - 1と称する)}

15 ②調製例2で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド {前記一般式 (1)において、 $X_1$ および $X_2$ が同一であり、且つALがメチレン基、Arがフェニル基であり、nが1であるリン系化合物 (以下F R - 2と称する)}

20 ③調製例3で合成した高酸価2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド {前記一般式 (1)において、 $X_1$ および $X_2$ が同一であり、且つALがメチレン基、Arがフェニル基であり、nが1であるリン系化合物 (以下F R - 3と称する)}

25 ④調製例4で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジ $\alpha$ -メチルベンジル-3, 9-ジオキサイド {前記一般式 (1)において、 $X_1$ および $X_2$ が同一であり、且つALが-CH (CH<sub>3</sub>) -基、Arがフェニル基であり、nが1であるリン系化合物}

(以下FR-4と称する)}

⑤調製例5で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイド{前記一般式(1)において、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>が同一であり、且つA5 Lがエチレン基、Arがフェニル基であり、nが1であるリン系化合物(以下FR-5と称する)}

⑥調製例6で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ジ(2-フェニルエチル)-3, 9-ジオキサイド{前記一般式(1)において、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>が同一であり、且つA10 Lがエチレン基、Arがフェニル基であり、nが1であるリン系化合物(以下FR-6と称する)}

⑦調製例7で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド{前記一般式(1)において、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>が同一であり、且つA15 Lがメチル基、Arがフェニル基であり、nが2であるリン系化合物(以下FR-7と称する)}

⑧調製例8で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド{前記一般式(1)において、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>が同一であり、且つA20 Lがメチル基、Arがフェニル基であり、nが2であるリン系化合物(以下FR-8と称する)}

⑨調製例9で合成した2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ[5, 5]ウンデカン, 3, 9-ビス(ジフェニルメチル)-3, 9-ジオキサイド{前記一般式(1)において、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>が同一であり、且つA25 Lがメチル基、Arがフェニル基であり、nが2であるリン系化合物(以下FR-9と称する)}

#### (IV) 有機リン化合物(B-2成分)

6H-ベンゾ[c, e][1, 2]オキサホスホリン-6-オン{前記一般式

(2) でR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>が全て水素原子である化合物、三光（株）製HCA（以下FR-10と称する）}

(V) ビスクミル化合物（B-3成分）

ビスクミル {前記一般式（3）でR<sup>9</sup>～R<sup>18</sup>が全て水素原子である化合物、日本油脂（株）製ノフマーBC（以下BCと称する）}

(VI) その他の有機リン化合物

①トリフェニルホスフェート [大八化学工業（株）製TPP（以下TPPと称する）]

②1, 3-フェニレンビス[ジ(2, 6-ジメチルフェニル)フォスフェート] {前記一般式（F-3）でAr<sup>4</sup>がフェニレン基、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>が2, 6-ジメチルフェニル基である有機リン酸エステル化合物、旭電化工業（株）製アデカスタブFP-500（以下FP-500と称する）}

(VII) 難燃性改良樹脂（C成分）

①ポリスチレンGPPS（和光純薬（株）製スチレンポリマー）を用いた（以下C-1と称する）。

②アクリロニトリルースチレン共重合体（旭化成工業（株）製スタイラック-AS783）を用いた（以下C-2と称する）。

③フェノール樹脂（住友ベークライト（株）製PR-53195）を用いた（以下C-3と称する）。

④エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製エピコート828）を用いた（以下C-4と称する）。

(VIII) 充填剤（D成分）

①ガラスミルドファイバー（日東紡績（株）製PFE-301S）を用いた（以下D-1と称する）。

②ガラスチョップドファイバー（日本電気硝子（株）製ECS03T-187H）を用いた（以下D-2と称する）。

(IX) フッ素含有樹脂（E成分）

①ポリテトラフルオロエチレン（ダイキン化学工業（株）製ポリフロンMPA

F A - 5 0 0 ) を用いた (以下E - 1と称する)。

②A S被覆ポリテトラフルオロエチレン (G Eスペシャリティーケミカルズ社  
製B L E N D E X 4 4 9 ) を用いた (以下E - 2と称する)。

尚、B L E N D E X 4 4 9に関しては、P T F E含有量が5 0 %、アクリロニ

5 トリル成分含有量が1 0 %、スチレン成分含有量が4 0 %であった。

実施例a - 1 ~ a - 3 3、実施例b - 1 ~ b - 2 6、実施例c - 1 ~ c - 3

3、実施例d - 1 ~ d - 3 5、実施例e - 1 ~ e - 4 4、比較例1 ~ 8 2

表1 ~ 6記載の各成分を表1 ~ 6記載の量 (重量部) でタンブラーにて配合し、

1 5 mm  $\phi$ 二軸押出機 (テクノベル製、K Z W 1 5) にてペレット化した。なお、

10 ガラスチョップドファイバーを添加した組成に関しては3 0 mm  $\phi$  単軸押出機にてペレット化した。得られたペレットを1 3 0 ℃の熱風乾燥機にて4 時間乾燥を行った。乾燥したペレットを射出成形機 ((株) 日本製鋼所製 J 7 5 S i) にて成形した。成形板を用いて評価した結果を表1 ~ 6に示した。

表1

成分	単位	実施例		実施例									
		a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9	a-10	a-11	
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
A-2 成分	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
B-1 成分	種類	FR-1	FR-1	FR-2	FR-2	FR-1							
	重量部	15	20	20	20	20	20	20	20	25	25	28.6	
C成分	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
D成分	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	D-1	D-1	D-2	
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	25	42.9	42.9	
E成分	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
試験片厚		1.6mm											
難燃性	UL認証	V-0	V-2	V-2									
	ドリップ	あり											
L.O.I.	継着火	なし											
		28.0	28.3	28.8	28.5	28.6	28.3	28.6	28.5	24.1	23.8	23.8	

53

表1 (つづき)

成分	単位	実施例		実施例									
		a-12	a-13	a-14	a-15	a-16	a-17	a-18	a-19	a-20	a-21	a-22	
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	
	重量部	100	100	100	100	95	90	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	
A-2 成分	種類	-	-	-	-	ABS	ABS	PPE	PPE	PPE	PPE	PPE	
	重量部	-	-	-	-	5	10	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	
B-1 成分	種類	FR-1											
	重量部	10	15	15	15	30	30	28.6	42.9	28.6	42.9	42.9	
C成分	種類	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	-	-	-	-	-	-	
	重量部	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	D-2	D-2	D-2	D-2	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	42.9	42.9	42.9	42.9	
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	E-1	E-1	E-2	E-2	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	1.4	1.4	1.8	1.8	
	試験片厚	1.6mm											
UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
難燃性	ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし	
	綿着火	なし											
	L.O.I.	27.4	27.8	27.3	28.3	28.1	26.5	27.2	28.1	28.5	28.2	28.8	

表1 (つづき)

成分	単位	実施例		実施例									
		a-23	a-24	a-25	a-26	a-27	a-28	a-29	a-30	a-31	a-32	a-33	
A-1成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	
	重量部	64.3	71.4	100	100	100	100	100	100	100	100	71.4	
A-2成分	種類	PC	PA	-	-	-	-	-	-	-	-	PPE	
	重量部	35.7	28.6	-	-	-	-	-	-	-	-	28.6	
B-1成分	種類	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-1	FR-2	FR-2	FR-1	FR-1	FR-1	
	重量部	42.9	42.9	60	60	20	20	20	20	20	20	42.9	
C成分	種類	-	-	C-3	C-4	-	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	-	40	40	-	-	-	-	-	-	-	
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	-	-	-	-	D-1	D-2	D-2	
	重量部	42.9	42.9	60	60	-	-	-	-	42.9	42.9	42.9	
E成分	種類	E-2	E-1	E-1	E-1	-	-	-	-	-	E-1	E-2	
	重量部	1.8	1.4	2	2	-	-	-	-	-	1.4	1.8	
	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	0.8mm							
UL試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
難燃性	ドリップ	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	
	綿着火	なし											
	L.O.I.	30.2	31.0	31.8	31.5	28.3	28.8	28.5	28.6	28.5	28.5	28.8	

G1  
G2

表2

成分	単位	実施例									
		b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	b-7	b-8	b-9	b-10
A-1成分	種類	PBT-1	PBT-2								
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B-1成分	種類	FR-4									
	重量部	20	15	20	20	20	25	28.6	28.6	10	15
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	C-1	C-1
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
D成分	種類	-	-	-	-	-	D-1	D-2	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	25	42.9	42.9	-	-
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
燃焼性	試験片厚	1.6mm									
	UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	なし									
L.O.I.	26.7	27.0	27.0	26.8	26.9	26.5	26.3	23.5	26.7	27	27.3

表2 (つづき)

成分	単位	実施例						
A成分	PBT-1	PBT-2	b-12	b-13	b-14	b-15	b-16	b-17
重量部	100	100	100	100	71.4	71.4	71.4	71.4
種類	—	—	PPE	PPE	PPE	PPE	PC	PA
A-2成分	重量部	—	—	28.6	28.6	28.6	35.7	28.6
FR-4	FR-4	FR-4	FR-4	FR-4	FR-4	FR-4	FR-4	FR-4
B-1成分	重量部	15	15	28.6	42.9	28.6	42.9	42.9
C成分	種類	C-2	C-2	—	—	—	—	C-3
重量部	1	1	—	—	—	—	—	40
D成分	種類	—	—	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
重量部	—	—	—	42.9	42.9	42.9	42.9	60
E成分	種類	—	—	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1
重量部	—	—	1.4	1.4	1.8	1.8	1.4	2
試験片厚	1.6mm							
UV評価	V-0							
ドリップ	あり	なし						
綿着火	なし							
L.O.I.	27.2	27.5	28.2	28.8	28.5	28.7	29.6	30.5
							30.8	31.2

57

表2 (つづき)

成分	単位	実施例 b-22	実施例 b-23	実施例 b-24	実施例 b-25	実施例 b-26
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	71.4	71.4
A-2 成分	種類	—	—	—	PPE	PPE
	重量部	—	—	—	28.6	28.6
B-1 成分	種類	FR-4	FR-4	FR-4	FR-4	FR-4
	重量部	20	20	28.6	42.9	42.9
C成分	種類	—	—	—	—	—
	重量部	—	—	—	—	—
D成分	種類	—	—	D-1	D-2	D-2
	重量部	—	—	42.9	42.9	42.9
E成分	種類	—	—	—	E-1	E-2
	重量部	—	—	—	1.4	1.8
難燃性	試験片厚	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm	0.8mm
	UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	ドリップ	あり	あり	なし	なし	なし
	綿着火	なし	なし	なし	なし	なし
L.O.I.		26.7	27.0	26.3	28.8	29.6

G

表3

成分	単位	実施例		実施例									
		c-1	c-2	c-3	c-4	c-5	c-6	c-7	c-8	c-9	c-10	c-11	
A-1成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PET-1	PET-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
A-2成分	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
B-1成分	種類	FR-5	FR-5	FR-5	FR-5	FR-6	FR-6	FR-5	FR-5	FR-5	FR-5	FR-5	
	重量部	15	20	15	20	15	15	20	20	25	28.6	28.6	
C成分	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
D成分	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	D-1	D-1	D-2	
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	25	42.9	42.9	
E成分	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	試験片厚	1.6mm											
UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	
難燃性	ドリップ	あり											
	綿着火	なし											
	L.O.I.	27.5	27.8	27.3	28.3	27.4	27.5	27.0	26.8	28.3	28.0	23.2	

表3 (つづき)

成分	単位	実施例		実施例									
		c-12	c-13	c-14	c-15	c-16	c-17	c-18	c-19	c-20	c-21	c-22	
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	
	重量部	100	100	100	100	100	95	90	71.4	71.4	71.4	71.4	
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	ABS	ABS	PPE	PPE	PPE	PPE	
	重量部	-	-	-	-	-	5	10	28.6	28.6	28.6	28.6	
B-1 成分	種類	FR-5											
	重量部	10	15	15	15	15	30	30	28.6	42.9	28.6	42.9	
C成分	種類	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	-	-	-	-	-	-	
	重量部	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	D-2	D-2	D-2	D-2	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	42.9	42.9	42.9	42.9	
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	E-1	E-1	E-2	E-2	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	1.4	1.4	1.8	1.8	
試験片厚		1.6mm											
難燃性	UL評価	V-0											
	ドリップ	あり	なし	なし	なし	なし							
	綿着火	なし											
L.O.I.		27.3	28.1	27.8	28.5	28.3	27.2	26.8	28.5	28.8	28.3	28.8	

表3 (つづき)

成分	単位	実施例		実施例									
		c-23	c-24	c-25	c-26	c-27	c-28	c-29	c-30	c-31	c-32	c-33	
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	
	重量部	64.3	71.4	100	100	100	100	100	100	100	71.4	71.4	
A-2 成分	種類	PC	PA	-	-	-	-	-	-	-	PPE	PPE	
	重量部	35.7	28.6	-	-	-	-	-	-	-	28.6	28.6	
B-1 成分	種類	FR-5	FR-5	FR-5	FR-5	FR-5	FR-5	FR-6	FR-6	FR-5	FR-5	FR-5	
	重量部	42.9	42.9	60	60	20	20	20	20	28.6	42.9	42.9	
C成分	種類	-	C-3	C-4	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	-	40	40	-	-	-	-	-	-	-	
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	-	-	-	-	D-1	D-2	D-2	
	重量部	42.9	42.9	60	60	-	-	-	-	42.9	42.9	42.9	
E成分	種類	E-2	E-1	E-1	E-1	-	-	-	-	-	E-1	E-2	
	重量部	1.8	1.4	2	2	-	-	-	-	-	1.4	1.8	
試験片厚		1.6mm	1.6mm	1.6mm	0.8mm								
難燃性	UL評価	V-0											
	ドリップ	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	
	綿着火	なし											
L.O.I.		30.0	31.5	31.2	30.8	27.8	28.3	27.5	27.8	28.0	28.8	30.0	

61

表4

成分	単位	実施例		実施例									
		d-1	d-2	d-3	d-4	d-5	d-6	d-7	d-8	d-9	d-10	d-11	
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B-1 成分	種類	FR-7	FR-7	FR-8	FR-8	FR-9	FR-9	FR-7	FR-7	FR-7	FR-7	FR-7	
	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	D-1	D-2	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25	
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	試験片厚	1.6mm											
UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	
難燃性	ドリップ	あり											
	継着火	なし											
	L.O.I.	28.0	28.8	27.8	28.5	27.7	28.3	28.5	28.3	28.3	22.8	22.8	

表4 (つづき)

成分	単位	実施例		実施例									
		d-12	d-13	d-14	d-15	d-16	d-17	d-18	d-19	d-20	d-21	d-22	
A-1成分	種類	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2							
	重量部	100	100	100	100	100	71.4	71.4	71.4	64.3	71.4		
A-2成分	種類	-	-	-	-	-	PPE	PPE	PPE	PC	PA		
	重量部	-	-	-	-	-	28.6	28.6	28.6	35.7	28.6		
B-1成分	種類	FR-7											
	重量部	28.6	15	15	15	15	28.6	42.9	28.6	42.9	42.9	28.6	
C成分	種類	-	C-1	C-1	C-2	C-2	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	
D成分	種類	D-2	-	-	-	-	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	
	重量部	42.9	-	-	-	-	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	
E成分	種類	-	-	-	-	-	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1		
	重量部	-	-	-	-	-	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
	試験片厚	1.6mm											
UL評価	V-2	V-0											
難燃性	ドリップ	あり	あり	あり	あり	なし							
	綿着火	あり	なし										
	L.O.I.	22.5	28.2	28.5	28.5	28.8	28.0	28.5	28.2	29.2	28.8	28.8	

表4 (つづき)

成分	単位	実施例 d-23	実施例 d-24	実施例 d-25	実施例 d-26	実施例 d-27
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	71.4	100	100	100	100
A-2 成分	種類	PA	—	—	—	—
	重量部	28.6	—	—	—	—
B-1 成分	種類	FR-7	FR-7	FR-7	FR-7	FR-7
	重量部	42.9	60	60	60	60
C成分	種類	—	C-3	C-4	C-3	C-4
	重量部	—	40	40	40	40
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	42.9	60	60	60	60
E成分	種類	E-1	E-1	E-1	E-2	E-2
	重量部	1.4	2	2	2	2
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	ドリップ	なし	なし	なし	なし	なし
	綿着火	なし	なし	なし	なし	なし
	L.O.I.	29.3	30.3	30.2	30.2	30.3

表4 (つづき)

成分	単位	実施例		実施例		実施例		実施例	
		d-28	d-29	d-30	d-31	d-32	d-33	d-34	d-35
A-1成分	種類	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100	100	71.4	64.3
A-2成分	種類	-	-	-	-	-	-	PPE	PC
	重量部	-	-	-	-	-	-	28.6	35.7
B-1成分	種類	FR-7	FR-7	FR-8	FR-8	FR-7	FR-7	FR-7	FR-7
	重量部	20	20	20	20	28.6	42.9	42.9	42.9
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	-	-	-	-	D-1	D-2	D-2	D-2
	重量部	-	-	-	-	42.9	42.9	42.9	42.9
E成分	種類	-	-	-	-	-	E-1	E-2	E-2
	重量部	-	-	-	-	-	1.4	1.4	1.4
	試験片厚	0.8mm							
UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
難燃性	ドリップ	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし
	綿着火	なし							
	L.O.I.	28.0	28.8	27.8	28.5	28.3	28.5	28.5	29.2

表5

成分	単位	実施例		実施例									
		e-1	e-2	e-3	e-4	e-5	e-6	e-7	e-8	e-9	e-10	e-11	
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-1	
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
B-2 成分	種類	FR-10											
	重量部	6	8	10	12	15	6	8	10	12	15	8	
B-3 成分	種類	BC											
	重量部	1	0.8	0.5	0.3	0.3	1	0.8	0.5	0.3	0.3	0.8	
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	試験片厚	1.6mm											
難燃性	UL評価	V-0											
	ドリップ	あり											
	綿着火	なし											
	L.O.I.	29.3	29.8	29.8	29.3	30.3	29.2	29.3	29.5	29.2	29.8	28.8	

表5 (つづき)

成分	単位	実施例 e-12	実施例 e-13	実施例 e-14	実施例 e-15	実施例 e-16	実施例 e-17	実施例 e-18	実施例 e-19	実施例 e-20	実施例 e-21	実施例 e-22
A-1 成分	種類	PET-1	PET-2	PET-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B-2 成分	種類	FR-10										
	重量部	10	8	10	10	10	10	10	10	10	10	10
B-3 成分	種類	BC										
	重量部	0.5	0.8	0.5	1	1	1	1	0.5	0.3	0.5	0.5
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	C-1	C-1	C-1	C-2
D成分	種類	-	-	-	D-1	D-1	D-2	D-2	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	25	42.9	25	-	-	-	-
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
試験片厚		1.6mm										
UL評価	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
難燃性	ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	綿着火	なし										
L.O.I.		29.3	29.0	29.2	29.8	29.5	23.2	22.5	30.2	30.5	30.3	30.5

表5 (つづき)

成分	単位	実施例		実施例									
		e-23	e-24	e-25	e-26	e-27	e-28	e-29	e-30	e-31	e-32	e-33	
A-1 成分	種類	PBT-2											
	重量部	100	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	100	100	100	100	
A-2 成分	種類	-	PPE	PPE	PC	PC	PA	-	-	-	-	-	
	重量部	-	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	-	-	-	-	-	
B-2 成分	種類	FR-10											
	重量部	10	20	20	20	20	20	20	40	40	40	40	
B-3 成分	種類	BC											
	重量部	0.5	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	
C成分	種類	C-2	-	-	-	-	-	-	C-3	C-3	C-4	C-4	
	重量部	1	-	-	-	-	-	-	40	40	40	40	
D成分	種類	-	D-2										
	重量部	-	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	60	60	60	60	
E成分	種類	-	E-1	E-2									
	重量部	-	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2	2	2	2	
難燃性	試験片厚	1.6mm											
	UL評価	V-0											
	ドリップ	あり	なし										
	綿着火	なし											
L.O.I.		30.5	29.2	29.5	29.0	29.8	30.2	30.3	30.0	29.8	29.2	29.5	

表5 (つづき)

成分	単位	実施例											
		e-34	e-35	e-36	e-37	e-38	e-39	e-40	e-41	e-42	e-43	e-44	e-45
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2									
	重量部	100	100	100	100	100	100	71.4	71.4	71.4	71.4	71.4	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	PPE	PPE	PC	PA	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	-
B-2 成分	種類	FR-10											
	重量部	10	15	10	15	10	10	20	20	20	20	20	40
B-3 成分	種類	BC											
	重量部	0.5	0.3	0.5	0.3	1	1	1	1	1	1	1	2
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	C-3
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
D成分	種類	-	-	-	-	D-1	D-1	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	-	-	-	-	25	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	60
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-1
	重量部	-	-	-	-	-	-	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2
難燃性	試験片厚	0.8mm											
	UL評価	V-0											
	ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	綿着火	なし											
L.O.I.	29.8	30.3	29.5	29.8	29.8	29.5	29.5	29.5	29.8	30.2	30.0	30.0	30.0

6  
幾

成分	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-2	PBT-1								
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	-	-	-	-	TPP	TPP	TPP	TPP	TPP	TPP	TPP
	重量部	-	-	-	-	5	25	5	25	5	25	5
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
試験片厚												
UL評価	1.6mm	1.6mm										
ドリップ	notV	notV	V-2	V-2								
難燃性	あり	あり										
L.O.I.	23.2	22.2	21.3	20.7	25.1	26.1	25.3	26.0	24.8	25.9	24.8	24.8

表6 (つづき)

成分	単位	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-1
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
有機Jン 化合物	種類	FP-500	FR-3	FR-3	FR-3	FR-3	-	-	-	-	TPP	TPP
	重量部	25	15	20	15	20	-	-	-	-	20	20
C成分	種類	-	-	-	-	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	C-2
	重量部	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
試験片厚		1.6mm										
難燃性	UL認証	V-2	V-2	V-2	V-2	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2	V-2
	ドリップ	あり										
	綿着火	あり										
L.O.I.		26.2	26.5	27.0	26.7	26.8	22.5	22.3	22.0	22.2	25.5	25.3

表6 (つづき)

成分		単位		比較例 23		比較例 24		比較例 25		比較例 26		比較例 27		比較例 28	
A-1 成分	種類	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
有機リン化合物	種類	FP-500	FP-500	TPP	TPP	FP-500	FP-500	-	-	-	-	-	-	-	TPP
	重量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	28.6
C成分	種類	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2	C-1	C-2
	重量部	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-
D成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
L.O.I.	25.2	25.0	25.2	25.3	25.7	25.5	25.5	25.7	25.5	22.0	21.8	20.0	19.8	25.6	25.6

表6 (つづき)

成分	単位	比較例 34	比較例 35	比較例 36	比較例 37	比較例 38	比較例 39	比較例 40	比較例 41	比較例 42	比較例 43	比較例 44
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-1	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	95	90	95	90	95	90	71.4	64.3
A-2 成分	種類	-	-	-	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	PPE	PPE
	重量部	-	-	-	5	10	5	10	5	10	28.6	35.7
有機リン化合物	種類	FP-500	TPP	FP-500	-	-	TPP	TPP	TPP	FP-500	FP-500	-
	重量部	28.6	28.6	28.6	-	-	30	30	30	30	-	-
C成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D成分	種類	D-1	D-2	D-2	-	-	-	-	-	-	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	42.9	-	-	-	-	-	-	42.9	42.9
E成分	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	E-1	E-1
	重量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	1.4
	試験片厚	1.6mm										
難燃性	UL認証	V-2	notV	notV	notV	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし
	ドリップ	あり	なし	なし								
	継着火	あり	なし	なし								
	L.O.I.	26.3	22.3	22.5	22.0	21.3	25.3	25.8	26.2	26.8	21.2	23.0

表6 (つづき)

表6 (つづき)

成分	単位	比較例 56		比較例 57		比較例 58		比較例 59		比較例 60		比較例 61		比較例 62		比較例 63		比較例 64		比較例 65	
		PBT-2	PBT-2																		
A-1 成分	種類	64.3	71.4	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3
	重量部	PC	PC	PA	PA	PA	PA														
A-2 成分	種類	35.7	28.6	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7
	重量部	—	—	—	—	TPP	TPP														
有機シリコン化合物	種類	—	—	—	—	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C成分	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D成分	種類	D-2	D-2																		
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
E成分	種類	E-1	E-2	E-1	E-1	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2	E-1	E-1	E-2	E-1	E-2	E-2	E-2	E-2
	重量部	1.4	1.8	1.8	1.4	1.4	1.4	1.4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm																		
	UL評価	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2	notV	notV	notV	notV										
	ドリップ	あり	あり																		
	綿着火	あり	あり																		
	L.O.I.	21.3	21.1	21.3	21.3	28.2	28.3	28.3	28.5	28.5	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7	21.8	21.8	21.7	22.2

表6 (つづき)

成分	単位	比較例 67	比較例 68	比較例 69	比較例 70	比較例 71	比較例 72	比較例 73	比較例 74	比較例 75	比較例 76	比較例 77
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	64.3	64.3	64.3	64.3	100	100	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	PA	PA	PA	PA	-	-	-	-	-	-	-
	重量部	35.7	35.7	35.7	35.7	-	-	-	-	-	-	-
有機化合物	種類	TPP	TPP-500	TPP	TPP-500	-	-	-	-	TPP	TPP	TPP
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	-	-	-	-	60	60	60
C成分	種類	-	-	-	-	C-3	C-4	C-3	C-4	C-3	C-4	C-3
	重量部	-	-	-	-	40	40	40	40	40	40	40
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	42.9	42.9	42.9	42.9	60	60	60	60	60	60	60
E成分	種類	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2	E-1	E-1	E-2
	重量部	1.4	1.4	1.8	1.8	2	2	2	2	2	2	2
難燃性	試験片厚	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
	UL評価	V-2	V-2	V-2	V-2	notV	notV	notV	notV	V-2	V-2	V-2
	ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
L.O.I.		26.3	26.7	26.3	26.8	22.0	22.3	22.2	21.8	26.8	26.7	26.5

表6 (つづき)

成分	単位	比較例78	比較例79	比較例80	比較例81	比較例82
A-1 成分	種類	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2	PBT-2
	重量部	100	100	100	100	100
A-2 成分	種類	—	—	—	—	—
	重量部	—	—	—	—	—
有機リノ 化合物	種類	TPP	FP-500	FP-500	FP-500	FP-500
	重量部	60	60	60	60	60
C成分	種類	C-4	C-3	C-4	C-3	C-4
	重量部	40	40	40	40	40
D成分	種類	D-2	D-2	D-2	D-2	D-2
	重量部	60	60	60	60	60
E成分	種類	E-2	E-1	E-1	E-2	E-2
	重量部	2	2	2	2	2
試験片厚						
UL評価						
難燃性	ドリップ	あり	あり	あり	あり	あり
	綿着火	あり	あり	あり	あり	あり
	L.O.I.	26.8	27.0	26.5	26.8	27.2

表1において、実施例a-1～a-3、a-6、a-7の組成について、実施例a-1～a-3に関してはシリンダー温度270℃、金型温度0℃で、a-6、a-7に関してはシリンダー温度250℃、金型温度30℃で成形を行い、0.5mm厚の透明な試験片を得た。その全光線透過率について測定を行ったところ、a-1：85%、a-2：84%、a-3：84%、a-6：89%、a-7：90%であった。

また、実施例a-1、a-2のペレットを230℃、3.8kg荷重で測定したMVRはそれぞれ24.5cm<sup>3</sup>/10min、24.3cm<sup>3</sup>/10minであり、流動性が良好で実用性が高いことを示している。

さらに、実施例a-1、a-2のペレットを130℃、24時間処理した後のサンプルのMVRを測定した結果、それぞれ24.1cm<sup>3</sup>/10min、25.2cm<sup>3</sup>/10minとなり、樹脂分解が起こっていない事を示している。a-1のペレットの△Yは1.6%、a-2のペレットの△Yは3.7%であった。

一方、表6において比較例13、14のペレットについて同様に130℃、24時間熱処理しMVRを測定した結果、熱処理前のMVRがそれぞれ50.8cm<sup>3</sup>/10min、52.5cm<sup>3</sup>/10minに対して、熱処理後のMVRがそれぞれ62.5cm<sup>3</sup>/10min、65.3cm<sup>3</sup>/10minとなり、樹脂分解が促進されていることを示している。比較例13のペレットの△Yは23.0%、比較例14のペレットの△Yは24.4%であった。

表2において、実施例b-1～b-5の組成について、実施例b-1～b-3に関してはシリンダー温度270℃、金型温度0℃で、b-4、b-5に関してはシリンダー温度250℃、金型温度30℃で成形を行い、0.8mm厚の透明な試験片を得た。その全光線透過率について測定を行ったところ、b-1：84%、b-2：83%、b-3：84%、b-4：90%、b-5：92%であった。

また、実施例b-1のペレットを230℃、3.8kg荷重で測定したMVRは27.5cm<sup>3</sup>/10minであり、流動性が良好で実用性が高いことを示し

ている。さらに、実施例b-1のペレットを130°C、24時間処理した後のサンプルのMVRを測定した結果、26.8 cm<sup>3</sup>/10minとなり、樹脂分解が起こっていない事を示している。b-1のペレットの△Yは2.5%であった。

表3において、実施例c-1～c-4、a-7、a-8の組成について、実施5例c-1～c-4に関してはシリンダー温度270°C、金型温度0°Cで、c-7、c-8に関してはシリンダー温度250°C、金型温度30°Cで成形を行い、0.8 mm厚の透明な試験片を得た。その全光線透過率について測定を行ったところ、c-1:87%、c-2:86%、c-3:85%、c-7:93%、c-8:95%であった。

10 また、実施例c-1、c-2のペレットを230°C、3.8 kg荷重で測定したMVRはそれぞれ30.0 cm<sup>3</sup>/10min、36.4 cm<sup>3</sup>/10minであり、流動性が良好で実用性が高いことを示している。

さらに、実施例c-1、c-2のペレットを130°C、24時間処理した後のサンプルのMVRを測定した結果、それぞれ30.5 cm<sup>3</sup>/10min、35.6 cm<sup>3</sup>/10minとなり、樹脂分解が起こっていない事を示している。c-1のペレットの△Yは1.7%、c-2のペレットの△Yは2.2%であった。

15 表4において、実施例d-1のペレットを230°C、3.8 kg荷重で測定したMVRはそれぞれ13.4 cm<sup>3</sup>/10minであり、流動性が良好で実用性が高いことを示している。さらに、実施例d-1のペレットを130°C、24時間処理した後のサンプルのMVRを測定した結果、13.8 cm<sup>3</sup>/10minとなり、樹脂分解が起こっていない事を示している。d-1のペレットの△Yは3.0%であった。

### 発明の効果

20 本発明の難燃性樹脂組成物およびそれから形成された成形品は、従来の難燃性ポリエステル樹脂組成物に比べて下記の利点が得られる。

(i) 実質的にハロゲン含有難燃剤を使用することなく高度な難燃性を有するポリエステル樹脂組成物が得られる。

(ii) 難燃剤としての有機リン化合物は、ポリエステル樹脂に対して優れた難燃効果を有するので、比較的少ない使用量でもV-2レベルは達成される。またV-0レベルの難燃効果を有する組成物も容易に得られる。すなわち、V-0レベルを達成するために多くの成分の添加を必要とせず、比較的簡単な組成によりV-0レベルの組成物が得られる。

(iii) 難燃剤としての有機リン化合物は、特定の難燃性改良樹脂と組合せることにより、有機リン化合物の比較的少ない配合により容易にV-0レベルのポリエステル組成物が得られる。

(iv) 難燃剤として使用する有機リン化合物の構造並びに特性に起因して、ポリエステル樹脂の成形時または成形品の使用時に、ポリエステル樹脂の熱劣化をほとんど起さず、熱安定性に優れた樹脂組成物が得られる。従って難燃性、機械的強度および熱安定性がいずれもバランスよく優れた組成物が得られる。

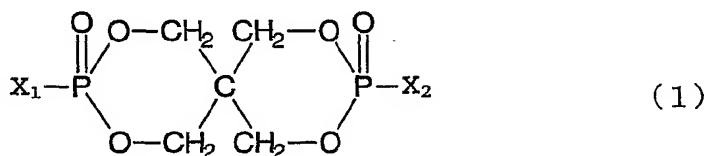
(v) 難燃剤としての有機リン化合物は、無色でありポリエステル樹脂に対して相溶性であるから、透明性に優れた成形品を得ることができる。従来V-0レベルを有しかつ透明性に優れたポリエステル樹脂成形品は市販されていなかった。

## 請求の範囲

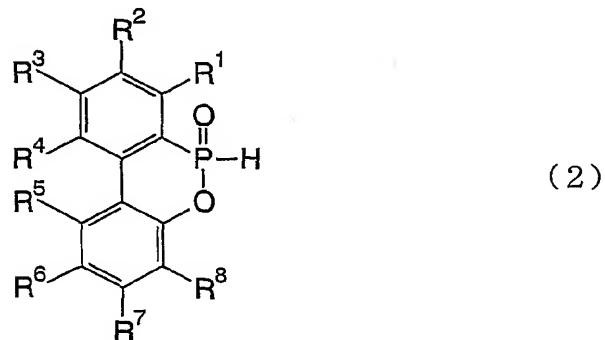
1. (A) 芳香族ポリエスチル樹脂を少なくとも 60 重量% 含有する樹脂成分  
(A成分) 100 重量部、

5 (B) 下記一般式 (1) で表されかつ酸価が 0.7 mg KOH/g 以下である有機リン化合物 (B-1 成分) または下記一般式 (2) で表される有機リン化合物 (B-2 成分)、  
(C) 難燃性改良樹脂 (C 成分) 0 ~ 50 重量部および  
(D) 充填剤 (D 成分) 0 ~ 200 重量部

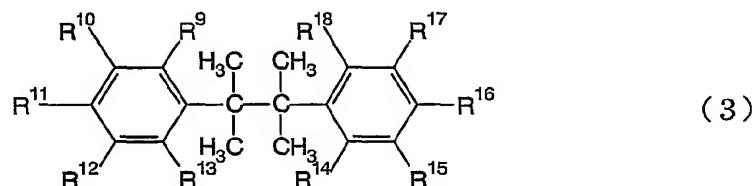
10 から実質的になる難燃性樹脂組成物。ただしここで有機リン化合物が B-1 成分のとき、B-1 成分は 1 ~ 100 重量部であり、一方有機リン化合物が B-2 成分のとき B-2 成分は、下記一般式 (3) で表されるビスクミル化合物 (B-3 成分) と組合せであって、B-2 成分は 5 ~ 30 重量部および B-3 成分は 0.01 ~ 5 重量部である。



15 (式中、 $X_1$  および  $X_2$  は、同一もしくは異なり、式  $-(AL)-(Ar)_n$  で表される芳香族置換アルキル基、ここで  $AL$  は炭素数 1 ~ 5 の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、 $Ar$  はフェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を示し、 $Ar$  は  $AL$  の任意の炭素原子に結合することができる。)



(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基またはAr<sup>3</sup>—Y—式で表される基（ここでYは—O—、—S—または炭素数1～8のアルキレン基を示し、Ar<sup>3</sup>は炭素数6～15のアリール基を示す）を示す。)

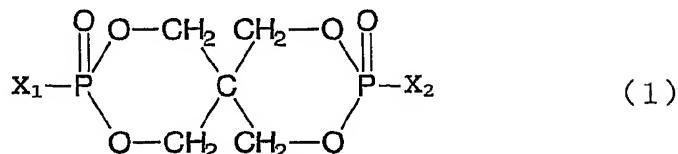


(ここで、R<sup>9</sup>～R<sup>18</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基またはAr<sup>3</sup>—Y—式で表される基（ここでYは—O—、—S—または炭素数1～8のアルキレン基を示し、Ar<sup>3</sup>は炭素数6～15のアリール基を示す）を示す。)

2. 実質的にハロゲンを含有しない請求項1記載の難燃性樹脂組成物。
- 15 3. 厚さ1.6mmの成形品において、UL-94規格の難燃レベルV-0を達成する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。
4. 熱安定性(MVRの変化率)が20%以下を有する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。
- 20 5. (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分(A成分)100重量部、  
 (B) 下記一般式(1)で表されかつ酸価が0.7mg KOH/g以下である有機リン化合物(B-1成分)1～100重量部、  
 25 (C) 難燃性改良樹脂(C成分)0～50重量部および、

(D) 充填剤 (D成分) 0~200重量部

から実質的になる難燃性樹脂組成物。



(式中、 $\text{X}_1$ および $\text{X}_2$ は、同一もしくは異なり、式  $-(\text{A L})-(\text{A r})_n$  で表される芳香族置換アルキル基、ここで $\text{A L}$ は炭素数1~5の分歧状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、 $\text{A r}$ はフェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、 $n$ は1~3の整数を示し、 $\text{A r}$ は $\text{A L}$ の任意の炭素原子に結合することができる。)

10 6. (A) 芳香族ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサンジメチルテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂およびポリトリメチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5記載の難燃性樹脂組成物。

15

7. (A) 芳香族ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5記載の難燃性樹脂組成物。

20 8. A成分は、芳香族ポリエステル樹脂 (A-1成分) 60~100重量部およびポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂およびポリエーテルイミド樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂 (A-2成分) 40~0重量部よりなる請求項5記載の難燃性樹脂組成物。

25

9. (B) 有機リン化合物 (B-1成分) は、酸価が0.5mgKOH/g以下

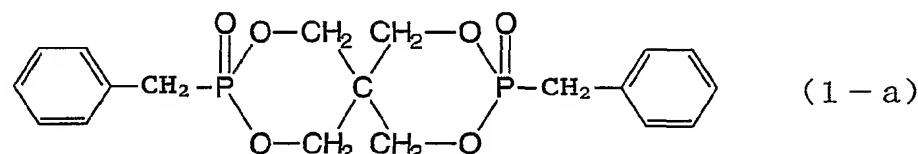
である請求項 5 記載の難燃性樹脂組成物。

10. (B) 有機リン化合物 (B-1 成分) は、HPLC 純度が少なくとも 90 % である請求項 5 記載の難燃性樹脂組成物。

5

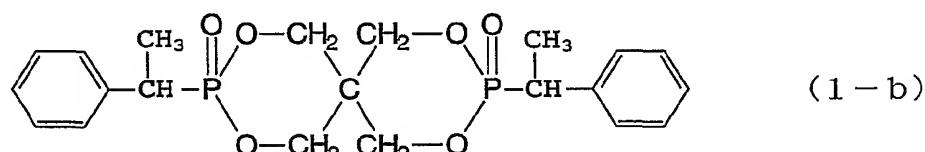
11. (B) 有機リン化合物 (B-1 成分) は、一般式 (1) において AL が炭素数 1 または 2 の脂肪族炭化水素基であり、Ar はフェニル基でありかつ n は 1 または 2 の化合物である請求項 5 記載の難燃性樹脂組成物。

10 12. (B) 有機リン化合物 (B-1 成分) は、下記式 (1-a) ~ (1-d) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 5 記載の難燃性樹脂組成物。

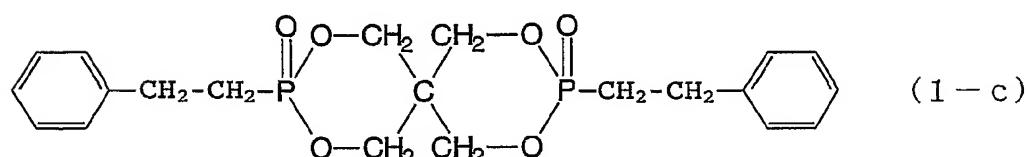


(B-1-a 成分)

15



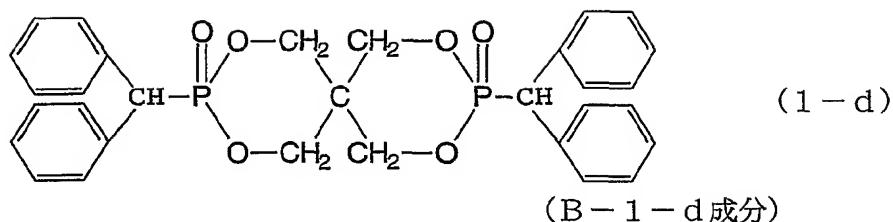
(B-1-b 成分)



(B-1-c 成分)

20

84



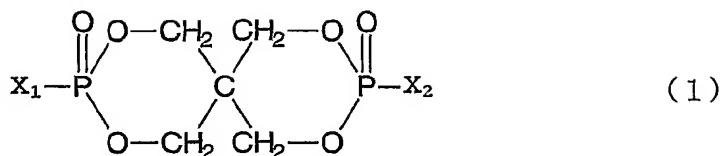
13. (B) 有機リン化合物 (B-1成分) は、上記B-1-a成分またはB-5 1-c成分である請求項5記載の難燃性樹脂組成物。

14. A成分100重量部に対して、B-1成分は5~90重量部の割合で含有する請求項5記載の難燃性樹脂組成物。

10 15. (C) 難燃性改良樹脂 (C成分) は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂およびスチレン系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、A成分100重量部に対して0.01~45重量部である請求項5記載の難燃性樹脂組成物。

16. (D) 充填剤が、A成分100重量部当たり1~150重量部の割合で含有する請求項5記載の難燃性樹脂組成物。

17. (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分 (A成分) 100重量部、  
 (B) 下記一般式(1)で表されかつ酸価が0.7mgKOH/g以下である有機リン化合物 (B-1成分) 1~100重量部、  
 (C) 難燃性改良樹脂 (C成分) 0~50重量部、  
 (D) 充填剤 (D成分) 0~200重量部、および  
 (E) フッ素含有樹脂 (E成分) 0.01~10重量部から実質的になる難燃性樹脂組成物。



(式中、(式中、 $\text{X}_1$ および $\text{X}_2$ は、同一もしくは異なり、式  $-(\text{A L})-(\text{A r})_n$  で表される芳香族置換アルキル基、ここで $\text{A L}$ は炭素数1～5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、 $\text{A r}$ はフェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、 $n$ は1～3の整数を示し、 $\text{A r}$ は $\text{A L}$ の任意の炭素原子に結合することができる。)

18. 実質的にハロゲンを含有しない請求項5または17記載の難燃性樹脂組成物。

10

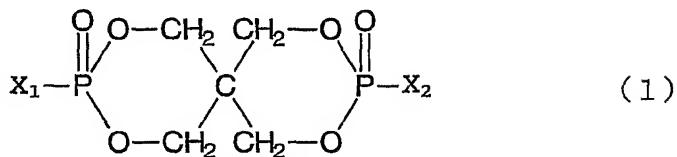
19. 厚さ1.6mmの成形品において、UL-94規格の難燃レベルV-0を達成する請求項5または17記載の難燃性樹脂組成物。

20. 厚さ0.8mmの成形品において、UL-94規格の難燃レベルV-0を達成する請求項5または17記載の難燃性樹脂組成物。

21. 熱安定性(MVRの変化率)が20%以下を有する請求項5または17記載の難燃性樹脂組成物。

22. (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分(A成分)100重量部、  
 (B) 下記一般式(1)で表される有機リン化合物(B-1成分)1～100重量部、  
 (C) 難燃性改良樹脂(C成分)0～50重量部、  
 (D) 充填剤(D成分)0～200重量部および、  
 (E) フッ素含有樹脂(E成分)0～10重量部、

より実質的になりかつ熱安定性（MVRの変化率）が20%以下である難燃性樹脂組成物。



5 (式中、 $X_1$ および $X_2$ は、同一もしくは異なり、式  $-(A L)-(A r)_n$  で表さ  
れる芳香族置換アルキル基、ここで $A L$ は炭素数1～5の分岐状または直鎖状の  
脂肪族炭化水素基であり、 $A r$ はフェニル基、ナフチル基またはアントリル基で  
あり、 $n$ は1～3の整数を示し、 $A r$ は $A L$ の任意の炭素原子に結合することができる。)

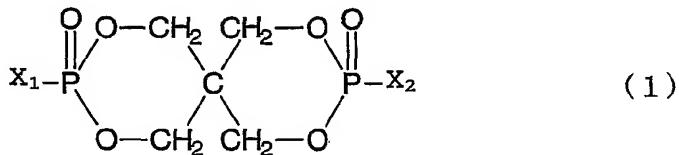
10 23. (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも 60 重量% 含有する樹脂成分  
(A成分) 100 重量部、

(B) 下記一般式 (1) で表されかつ酸価が 0.7 mg KOH/g 以下である有機リン化合物 (B-1 成分) 1~100 重量部、

(C) 難燃性改良樹脂 (C成分) 0~50重量部および

15 (E) フッ素含有樹脂 (E成分) 0~10重量部

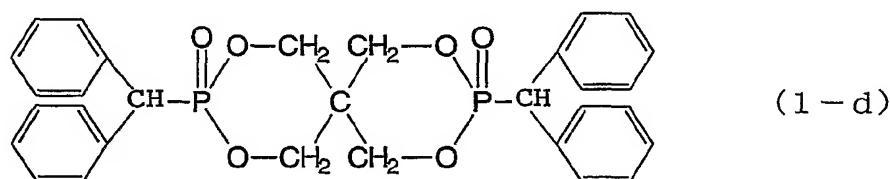
より実質的になりかつ全光線透過率が80%以上である透明性かつ難燃性樹脂組成物。



(式中、 $X_1$ および $X_2$ は、同一もしくは異なり、式  $-(AL)-(Ar)_n$  で表される芳香族置換アルキル基、ここで $AL$ は炭素数1～5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、 $Ar$ はフェニル基、ナフチル基またはアントリル基であり、 $n$ は1～3の整数を示し、 $Ar$ は $AL$ の任意の炭素原子に結合することができる。)

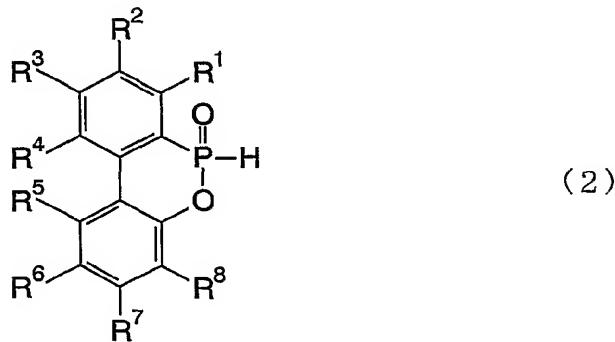
24. 前記一般式（1）で表されかつ酸価が0.7mgKOH/g以下である有機リン化合物（B-1成分）の芳香族ポリエステル樹脂のための難燃剤としての使用。

5 25. 下記式（1-d）で表される有機リン化合物よりなる難燃剤。



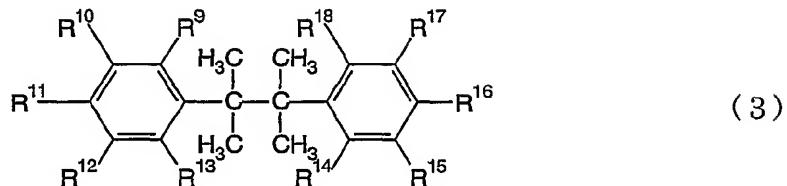
26. 前記式（1-d）で表される有機リン化合物を難燃剤としての有効量を含有する難燃性樹脂組成物。

27. (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも60重量%含有する樹脂成分（A成分）100重量部、(B) 下記一般式（2）で表される有機リン化合物（B-2成分）5～30重量部および下記一般式（3）で表されるビスクミル化合物（B-3成分）0.01～5重量部、(C) 難燃性改良樹脂（C成分）0～50重量部および(D) 充填剤（D成分）0～200重量部から実質的になる難燃性樹脂組成物。



(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルキルオキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基またはAr<sup>3</sup>—Y—式で表される基（ここでYは—O—、—S—また

は炭素数 1～8 のアルキレン基を示し、Ar<sup>3</sup>は炭素数 6～15 のアリール基を示す) を示す。)



(ここで、R<sup>9</sup>～R<sup>18</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 1～12 のアルキルオキシ基、炭素数 1～12 のアルキルチオ基またはAr<sup>3</sup>—Y—式で表される基(ここでYは—O—、—S—または炭素数 1～8 のアルキレン基を示し、Ar<sup>3</sup>は炭素数 6～15 のアリール基を示す) を示す。)

10 28. (A) 芳香族ポリエステル樹脂を少なくとも 60 重量% 含有する樹脂成分  
(A成分) 100 重量部、(B) 前記一般式(2)で表される有機リン化合物  
(B-2成分) 5～30 重量部および前記一般式(3)で表されるビスクミル化合物  
(B-3成分) 0.01～5 重量部、(C) 難燃性改良樹脂(C成分) 0～50 重量部、  
15 (D) 充填剤(D成分) 0～200 重量部および(E) フッ素含有樹脂(E成分) 0.01～10 重量部から実質的になる難燃性樹脂組成物。

29. (A) 芳香族ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサンジメチルテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂およびポリトリメチレンナフタレート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 27 または 28 記載の難燃性樹脂組成物。

30. (A) 芳香族ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレンナフタレート樹脂からなる群

から選ばれる少なくとも1種である請求項27または28記載の難燃性樹脂組成物。

31. A成分は、芳香族ポリエスチル樹脂（A-1成分）60～100重量部およびポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂およびポリエーテルイミド樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂（A-2成分）40～0重量部よりなる請求項27または28記載の難燃性樹脂組成物。

10

32. A成分100重量部に対して、B-2成分およびB-3成分の合計が6～33重量部である請求項27または28記載の難燃性樹脂組成物。

15

33. B-2成分／B-3成分の重量比が4／1～70／1の範囲である請求項27または28記載の難燃性樹脂組成物。

20

34. (C) 難燃性改良樹脂（C成分）は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂およびスチレン系樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、A成分100重量部に対して0.01～45重量部である請求項27または28記載の難燃性樹脂組成物。

35. (D) 充填剤（D成分）が、A成分100重量部当たり1～150重量部配合されている請求項27または28記載の難燃性樹脂組成物。

25

36. 実質的にはハロゲンを含有しない請求項27または28記載の難燃性樹脂組成物。

37. 厚さ1.6mmの成形品において、UL-94規格の難燃レベルV-0を

達成する請求項 27 または 28 記載の難燃性樹脂組成物。

38. 前記一般式 (2) で表される有機リン化合物 (B-2 成分) および前記一般式 (3) で表される有機リン化合物 (B-3 成分) の芳香族ポリエステル樹脂  
5 の難燃剤としての使用。

39. 前記請求項 1、5、17、22、23、27 または 28 のいずれか記載の難燃性樹脂組成物から形成された成形品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/04659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/02, C08J5/00, C08K5/53

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L67/00-67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5356967 A (HOECHST AG.), 18 October, 1994 (18.10.94), Column 17, line 36 to column 18, line 8 & JP 5-507490 A Page 1, lower left column, line 2 to line 2 from the bottom; page 1, lower right column, line 1 from the bottom to page 2, upper left column	1-39
A	US 5288869 A (ENICHEM SYNTHESIS S.P.S.), 22 February, 1994 (22.02.94), Column 9, line 21 to column 10, line 2 & JP 5-222079 A Column 1, lines 2 to 18, 41 to 49	1-39

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 August, 2002 (09.08.02)	Date of mailing of the international search report 20 August, 2002 (20.08.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/04659

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2002-37973 A (Teijin Kasei Kabushiki Kaisha), 06 February, 2002 (06.02.02), Column 1, line 2 to column 2, line 30 (Family: none)	1-39

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/04659

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08L 67/02, C08J 5/00, C08K 5/53

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08L 67/00 - 67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5356967 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1994.10.18、第17欄第36行-第18欄第8行& JP 5-507490 A、第1頁左下欄第2一下から第2行、 第1頁右下欄下から第1行-第2頁左上欄	1-39
A	US 5288869 A (ENICHEM SYNTHESIS S.P.A.) 1994.02.22、第9欄第21行-第10欄第2行& JP 5-222079 A、第1欄第2-18行、第1欄第41 -49行	1-39

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

09.08.02

## 国際調査報告の発送日

20.08.02

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聰



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2002-37973 A (帝人化成株式会社) 2002. 02. 06、第1欄第2行—第2欄第30行 (ファミリ ーなし)	1-39